

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1922-1923

N° _____

SUR LES HYDRATES DU CHLORURE
ET DU BROMURE D'URANYLE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris

présentée et soutenue le

1923

PAR

Marcel SAVÉ

Pharmacien de 1^{re} Classe

JURY

} MM. LEBEAU, Président.
BOUGAULT, Professeur
DAMIENS, Agrégé.



PARIS

IMPRIMERIE Ed. BÉNAUD

25, Rue Pastourelle, 25

1923

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1922-1923

N°

SUR LES HYDRATES DU CHLORURE
ET DU BROMURE D'URANYLE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris

présentée et soutenue le

1923

PAR

Marcel SAVÉ

Pharmacien de 1^{re} Classe

JURY

MM. LEBEAU, Président.

BOUGAULT, Professeur

DAMIENS, Agrégé.



PARIS

IMPRIMERIE Ed. BÉNAUD

25, Rue Pastourelle, 25

1923

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, *, §§ I.
PERROT, *Assesseur*, *, §§ I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, *, §§ I.

PROFESSEURS

MM.

GUIGNARD, M^e de l'Institut, C. *, §§ I. Botanique générale.
VILLIERS, *, §§ I. Chimie analytique.
H. GAUTIER, O. *, §§ I. Chimie minérale.
RADAIS, *, §§ I. Cryptogamie. — Microbiologie.
BÉHAL, M^e de l'Institut, C. *, §§ I. Chimie organique.
PERROT, O. *, §§ I. Histoire Naturelle des Médicaments.
COUTIERE, *, §§ I. Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, §§ I. Physique.
GRIMBERT, *, §§ I. Chimie biologique.
LEBEAU, O. *, §§ I. Pharmacie chimique.
DELÉPINE, *, §§ I. Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, §§ I. Pharmacie galénique.
BOUGAULT, §§ I. Toxicologie.

Doyens honoraires :

M. GUIGNARD, C. *, §§ I. et H. GAUTIER, O. *, §§ I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. *, §§ I.

CHARGÉS DE COURS

MM.

TASSILLY, *, §§ I. Minéralogie.
MARC HONNORAT, *, §§ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, *, §§ I. Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, §§ I.
DAMIENS, §§ A.
TASSILLY, *, §§ I.

MM. GUÉRIN, §§ I.
LUTZ, §§ I.
GORIS, *, §§ I.

MM. LAUNOY, *, §§ A.
HÉRISSEY, *, §§ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, §§ I. Chimie générale.
COUSIN, §§ I. Chimie analytique.
SOUÈGES, §§ A. Micrographie.
LEROUX, §§ I. Physique.
DEVAL, §§ I. Travaux généraux de 4^e année.
FRANÇOIS, §§ I. Microbiologie.

Bibliothécaire en Chef : M. BARRAU DIHIGO, §§ I.

A mon Maître.

Monsieur le Professeur LEBEAU,

Professeur de Pharmacie Chimique
à la Faculté de Pharmacie de Paris.
Officier de la Légion d'Honneur.

Témoignage respectueux de ma vive reconnaissance.

A la mémoire de mon Père et de ma Mère.

Cette étude a eu pour objet de déterminer les divers hydrates définis du chlorure et du bromure d'uranyle. Au cours de ce travail nous avons été conduit à fournir de nouvelles indications sur la préparation et les propriétés de ces composés. L'intérêt qui s'attache actuellement à l'étude de la constitution des composés minéraux justifie l'utilité de semblables recherches.

Nous remercions M. le Professeur Lebeau d'avoir bien voulu nous confier ce travail. Nos remerciements s'adressent également à M. le Professeur Agrégé Damiens qui avec une inlassable patience a bien voulu nous guider au milieu des difficultés que nous avons rencontrées au cours de nos recherches.

MATIÈRES PREMIÈRES UTILISÉES

Nous sommes parti pour la préparation des sels halogénés d'uranyle que nous nous proposons d'étudier, de jaune d'urane (uranate d'ammoniaque) et de nitrate d'urane du commerce.

Le jaune d'urane nous a fourni par calcination de l'oxyde vert, que nous avons transformé en nitrate par solution dans l'acide azotique. Nous avons réuni le produit impur ainsi obtenu au nitrate d'urane du commerce que nous possédions et nous avons précipité leur solution aqueuse par l'ammoniaque. L'uranate d'ammoniaque ainsi formé a été recueilli, lavé, puis calciné pour le transformer en oxyde vert. Par dissolution dans l'acide azotique nous avons à nouveau transformé cet oxyde en nitrate que nous avons fait cristalliser à plusieurs reprises.

Nous avons ensuite procédé à la purification de ce sel. Dans ce but nous l'avons dissous dans l'éther et avons séparé par filtration la partie insoluble dans ce liquide. La solution étherée a été additionnée de deux fois son volume d'eau distillée, puis l'éther a été chassé de cette solution par distillation. La solution aqueuse ainsi obtenue a été concentrée au B.M. et les cristaux de nitrate d'uranyle formés par refroidissement ont été recueillis. Broyés finement ces cristaux ont été desséchés dans le vide sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant : dans ces conditions il se forme l'hydrate à deux molécules d'eau (1). Nous avons traité cet hydrate par l'éther anhydre, dans lequel il est soluble, nous avons obtenu une solution et un résidu que nous avons séparé. Comme précédemment, la solution étherée a été additionnée d'eau distillée, puis l'éther chassé par distillation. Nous avons retiré, par cristallisation, de cette dernière solution aqueuse du nitrate d'uranyle pur à six molécules d'eau. Par dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique nous l'avons transformé en hydrate à deux molécules d'eau.

Nous avons préparé l'oxyde uranique, qui nous était nécessaire, en chauffant le nitrate d'uranyle à $2\text{ H}^2\text{O}$ à une température d'environ 300° (2). Après avoir pulvérisé aussi finement que possible la masse obtenue nous l'avons laissée, pendant environ dix heures, en contact avec un grand excès d'eau portée à l'ébullition. Dans ces conditions l'oxyde uranique qui s'était formé lorsque le nitrate a été porté vers 300° , passe à l'état d'oxyde monohydraté et le nitrate non décomposé reste en solution. Séparé de la solution, puis lavé, l'oxyde uranique hydraté obtenu a été séché à l'air.

C'est en traitant l'oxyde uranique monohydraté par les acides halogénés correspondants, que nous avons préparé le chlorure et le bromure d'uranyle que nous voulions étudier. Nous reviendrons sur leur préparation dans les chapitres qui suivent.

(1) P. Lebeau. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 20 Février 1911.

(2) P. Lebeau. Comptes rendus de l'Académie des Sciences T. 154 p. 1612 an. 1912.

CHAPITRE I

ÉTUDE DES HYDRATES DU CHLORURE D'URANYLE — CHLORURE BASIQUE D'URANYLE

CHLORURE D'URANYLE

Historique.

C'est en 1789 que nous trouvons mentionné pour la première fois le chlorure d'uranyle dans un mémoire de Klaproth (3). En dissolvant l'oxyde uraneux, qu'il considérait comme l'élément uranium, dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, il obtenait une solution sirupeuse de couleur jaune qui, évaporée sur l'acide sulfurique abandonnait un produit jaune brun. Ce produit soluble dans l'eau, l'éther et l'alcool se décomposait à l'air.

En 1825 Arfvedson (4) obtenait, en évaporant au bain-marie une solution préparée suivant le procédé de Klaproth, un produit amorphe très déliquescent devenant sirupeux à l'air.

Le chlorure d'uranyle anhydre était obtenu quelques années plus tard, en 1841, par Peligot (5) en faisant passer du chlore sec sur de l'oxyde uraneux porté au rouge. Une vapeur jaune orange remplissait le tube et venait se condenser sur les parois en formant une masse cristalline jaune, facilement fusible et peu volatile. Cette masse cristalline renfermait un mélange de chlorure d'uranyle et des oxydes UO^2 et U^3O^3 . En élevant la température il obtenait finalement un mélange des deux oxydes.

L'expérience de Peligot a été reprise par Regelsperger (6) en 1885 ; comme lui il a préparé le chlorure d'uranyle par l'action du chlore sec au rouge sur l'oxyde uraneux. La séparation du chlorure d'uranyle de l'oxyde non attaqué étant

(3) Klaproth *Chemische annalen* Von Crell (2) p. 387 - 1789.

(4) Arfvedson *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série XXIX p. 160 an 1825.

(5) Peligot. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* t. 12 p. 735 an. 1841.

(6) Regelsperger *An. Chem. Pharm. Liebig* t. 227 p. 119 an. 1885.

très difficile par sublimation et n'ayant pu le retirer sans décomposition de la solution aqueuse, il a traité par l'éther la masse obtenue et séparé ainsi le chlorure d'uranyle qui passe en solution. Cette solution étherée abandonnait par évaporation des cristaux. L'analyse de ceux-ci lui a permis de constater qu'ils renfermaient de l'éther ; c'est donc à une combinaison étherée du chlorure d'uranyle que cette expérience l'a conduit.

Le mémoire le plus important que nous ayons rencontré concernant ce composé est celui de Mylius et Dietz (7) ; ce sont eux qui semblent avoir préparé pour la première fois le sel cristallisé. Ils ont traité l'oxyde uranique par l'acide chlorhydrique étendu : la solution ainsi obtenue leur donnait, par évaporation au bain-marie, une masse cristalline jaune d'aspect peu homogène. Ils ont repris cette masse cristalline par l'eau et évaporant à la pression ordinaire sur de l'acide sulfurique en ayant soin de n'opérer que sur une faible épaisseur de solution, ils ont « obtenu une bouillie cristalline ». L'ayant chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, ils ont obtenu une nouvelle solution dont une petite portion a laissé par évaporation dans l'air sec des cristaux verdâtres. Ces cristaux étaient implantés dans une forte proportion de solution concentrée. Ils les ont séparés de la solution et essorés à l'aide de papier à filtrer, puis les ont placés dans l'air sec en vue de l'analyse. Ils ont attribué à ces cristaux la formule $\text{UO}^2\text{Cl}^23\text{H}^2\text{O}$. Leur aspect est jaune verdâtre fluorescent et ils sont déliquescents à l'air, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Mylius et Dietz ont étudié la solubilité de cet hydrate dans l'eau et déterminé que, à la température de 18° une partie de ce sel est soluble dans 0,134 parties d'eau. Ils ont également noté que la solubilité croît avec la température. La solution saturée est d'aspect jaune verdâtre, visqueuse comme de l'huile, sa densité est de 2,74 (le verre flotte sur elle), elle rougit le tournesol. En portant cette solution à l'ébullition, l'évaporant, puis reprenant à plusieurs reprises le résidu par l'eau le sel s'hydrolyse. Ils ont retiré de la solution de petites aiguilles, jaune citron, non déliquescentes à l'air, répondant à la formule $\text{UO}^2\text{HCl}2\text{H}^2\text{O}$. Ils ont appelé ce sel acide chloro-uranique. L'ayant chauffé à 150° ils ont constaté qu'il perd deux molécules d'eau sans se décomposer. Au-dessus de cette température il perd de l'acide chlorhydrique et du chlore.

(7) Mylius et Dietz Berichte Chem. Gesell 84, p. 2774 — 1901.

Un nouveau mode de préparation est indiqué en 1909 par Oechsner de Coninck (8). Il part d'une solution récemment préparée de sulfate d'uranyle, dans laquelle il fait tomber goutte à goutte une solution aqueuse concentrée de chlorure de baryum jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La solution ainsi obtenue est filtrée, puis concentrée au bain-marie avec précaution. Il évapore ensuite lentement sur l'acide sulfurique, la solution abandonne des cristaux auxquels il attribue la composition $\text{UO}^2\text{Cl}^2\text{H}^2\text{O}$. Etudiant la solution aqueuse concentrée de chlorure d'uranyle il signale qu'elle laisse déposer à la lumière diffuse une petite quantité de UO^22HO^2 de couleur jaune serin, de même à chaud après quelques heures.

Préparation du chlorure d'uranyle.

Nous avons préparé ce sel en dissolvant, à froid, 54 grammes d'oxyde uranique monohydraté dans 40 grammes d'acide chlorhydrique pur étendu de son volume d'eau. Lorsque tout l'oxyde a été attaqué nous nous sommes assuré que la solution restait acide, ceci dans le but d'éviter la formation d'un sel basique. Nous avons placé la solution, de couleur jaune verdâtre, dans le vide sur l'acide sulfurique.

Un essai préalable d'évaporation sur l'acide sulfurique à la pression ordinaire ne nous avait amené qu'à une solution sirupeuse sans formation de cristaux.

Après huit jours dans le vide sur l'acide sulfurique la solution a commencé à abandonner quelques cristaux et la cristallisation s'est faite normalement par la suite. Ayant séparé les cristaux des eaux mères en les égouttant dans l'air sec, nous les avons placés pendant 24 heures dans le vide sur l'acide sulfurique. Nous avons obtenu 66 grammes de chlorure d'uranyle bien cristallisé. Ces cristaux sont extrêmement déliquescents, les manipulations à l'air humide doivent être faites très rapidement. Exposés à l'air ils absorbent en quelques instants assez d'eau pour former une solution sirupeuse. Nous avons ensuite procédé à l'analyse et

(8) Oechsner de Coninck. Comptes rendus de l'Académie des Sciences t. 148 p. 1769 av. 1909.

dosé l'uranium sous forme de U^3O^8 obtenu par calcination du sel. Nous nous sommes assuré que l'oxyde obtenu ainsi est bien l'oxyde U^3O^8 . A cet effet nous avons redissous le produit de la calcination dans l'acide azotique, ayant auparavant eu soin de noter son poids. Puis nous avons évaporé et calciné le nitrate formé. Le poids n'ayant pas varié nous sommes certains d'être en présence de l'oxyde U^3O^8 , la calcination du nitrate d'uranyle à l'air conduisant toujours à cet oxyde.

Dans le but de nous rendre compte si une perte par volatilisation ne se produisait pas lors de la calcination du chlorure d'uranyle, nous avons dissous dans l'acide chlorhydrique un poids connu de UO^2H^2O , nous avons évaporé à siccité la solution formée, puis procédé à la calcination. Cette expérience nous a fourni le résultat suivant :

	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.4471	0.4738	UO^2H^2O
U^3O^8 trouvé	0.4131	0.4376	
U^3O^8 0/0	92.39	92.36	92.28

Nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas de perte par volatilisation.

Dosage de l'Uranium :

	I	II	III
Prise d'essai	0.1396	0.3527	0.2104
U^3O^8 trouvé	0.0974	0.2480	0.1477
U^3O^8 0/0	69.76	70.31	70.19
Calculé pour $UO^2Cl^23H^2O$	U^3O^8 0/0 71.09.		

Le chlore a été dosé par pesée à l'état de chlorure d'argent :

Dosage du Chlore :

	I	II	III
Prise d'essai	0.2464	0.2550	0.2325
Chlore trouvé	0.0433	0.0445	0.0412
Chlore 0/0	17.58	17.45	17.92
Chlore 0/0 calculé pour $UO^2Cl^23H^2O$	17.95		

Nous avons laissé nos cristaux pendant une nouvelle période de 24 heures sur l'acide sulfurique à la pression ordinaire et de nouveaux dosages nous ont donné les chiffres qui suivent :

Dosage de l'Uranium :

	I	II	III
Prise d'essai	0.1320	0.2420	0.0969
U ³ O ⁸ trouvé.....	0.0924	0.1693	0.0685
U ³ O ⁸ 0/0	70.	69.95	70.67

Dosage du Chlore :

Prise d'essai	0.2720
Chlore trouvé	0.0480
Chlore 0/0	17.64

Les chiffres trouvés sont un peu plus faibles que ceux que le calcul nous donne pour le chlorure d'uranyle à trois molécules d'eau. Cette différence doit certainement provenir de l'absorption d'une petite quantité d'eau pendant la manipulation, malgré les précautions minutieuses que nous avons prises pour l'éviter.

En prenant la moyenne de nos chiffres l'hydrate que nous avons préparé correspond à la composition suivante :

Trouvé .	UO ²	67.49	Calculé	UO ²	68.39
	Cl ²	17.65		Cl ²	17.95
	Eau	14.87 (par différence)		Eau	13.67
		100			100

En reportant nos chiffres à une molécule de UO²Cl² (P.M.-341.5) nous avons 59,48 d'eau, soit 3,3H²O. Comme nous l'avons déjà fait remarquer il est très difficile d'éviter que ce sel n'absorbe un peu d'eau pendant les manipulations de là la difficulté de l'obtenir rigoureusement à 3H²O.

Le chlorure d'uranyle que nous avons préparé se présente sous l'aspect de cristaux jaune verdâtre.

Nous avons remarqué que le chlorure d'uranyle mis en contact avec du mercure, éteint ce dernier immédiatement. Il ne se forme pas de combinaison, le mercure se séparant par simple addition d'eau.

Action de l'éther anhydre sur le chlorure d'uranyle.

Nous avons observé que l'action de l'éther anhydre sur le chlorure d'uranyle à $3H^2O$ donne lieu à la formation d'un précipité cristallin et d'une solution étherée de couleur jaune verdâtre. Nous avons séparé et lavé ce précipité à l'éther anhydre, puis l'avons séché dans un courant d'air sec. Nous avons obtenu ainsi des cristaux de couleur jaune verdâtre, non déliquescents à l'air, solubles dans l'eau.

Nous avons dosé l'uranium et le chlore dans les cristaux que nous avons recueillis et nous avons obtenu les résultats qui suivent :

Dosage de l'Uranium :

	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.1272	0.1271	$(UO^2Cl^2H^2O)^2$
U^3O^8 trouvé	0.0890	0.0896	$(C^2H^3)^2O$
U^3O^8 0/0	69.96	70.40	70.90

Dosage du Chlore :

Prise d'essai	0.1001	0.0901	
Cl trouvé	0.0172	0.0155	
Cl 0/0	17.18	17.23	17.90

Abandonnés pendant quelques jours à la lumière diffuse en présence d'éther anhydre, ces cristaux donnent lieu à la formation d'un composé de couleur violacée.

D'autre part le chlorure d'uranyle à $1H^2O$ donne lieu par traitement à l'éther anhydre, à la formation d'un précipité cristallin, comme dans le cas précédent, mais l'éther surnageant reste incolore. Nous avons évaporé sur une lamelle de verre une petite quantité du liquide surnageant et son examen nous a montré qu'il n'est resté aucun résidu solide. Prenant toutes les précautions nécessaires pour ne pas introduire d'eau, nous avons décanté sur des cristaux d'acide picrique l'éther surnageant le précipité : nous n'avons observé aucune coloration du liquide, ce qui nous fait dire que le sel n'a pas été déshydraté par l'éther.

D'après ce qui précède nous croyons pouvoir conclure que l'éther se fixe sur le chlorure d'uranyle à $1H^2O$ sans modifier son état d'hydratation. Le sel à $3H^2O$ donnerait lieu en présence d'éther anhydre à la formation d'une combinaison étherée du monohydrate et l'eau éliminée retenue par l'éther fournit un mélange qui se colore par dissolution de chlorure d'uranyle.

ÉTUDE DE LA DESHYDRATATION

Nous avons étudié la déshydratation du chlorure d'uranyle par divers procédés :

1° Par déshydratation dans le vide sur l'anhydride phosphorique.

2° En exposant les cristaux dans des récipients contenant des acides sulfuriques de concentration différente.

3° Par la méthode de Lescœur à la température de 78° (tension de vapeur du sel).

4° A l'étuve à 100°.

Deshydratation dans le vide sur l'anhydride phosphorique.

Nous nous sommes servi dans cette expérience, ainsi que dans celles qui suivent, de petits récipients de verre cylindriques munis d'un couvercle plat à rainure, dans lesquels nous avons disposé le sel à deshydrater. Ce dispositif présente l'avantage d'éviter la compression de l'air qui fausserait les pesées successives.

Nous sommes parti du sel à $3,3\text{H}_2\text{O}$ que nous avons préparé. Après cinq heures nous avons remarqué que les cristaux commençaient à s'effleurir ; ils sont complètement effleuris après 69 heures. Le poids est demeuré constant après une durée de 549 heures. Cette expérience a été faite à la lumière diffuse. Nous ne donnons ici que le poids initial et le poids final, mais nous avons fait à intervalles réguliers un grand nombre de pesées :

	I	II
Poids initial	2.5804	3.3370
Poids après 549 h.	2.3174	2.9972
Poids après 885 h.	2.3162	2.9924
Perte de poids 0/0 ..	10.24	10.32

La perte de poids calculée pour passer du sel à $3,3\text{H}_2\text{O}$ au sel à une molécule d'eau est de 10,42 %.

Le dosage de l'uranium et du chlore nous a donné les résultats suivants :

Dosage de l'Uranium :

	I	II	Calculé pour $\text{UO}^2\text{Cl}^2\text{H}^2\text{O}$
Prise d'essai	0.2452	0.1526	
U^3O^8 trouvé	0.1916	0.1185	
U^3O^8 0/0	78.14	77.75	78.21

Dosage du Chlore :

Prise d'essai	0.2065	0.3569	
Cl trouvé	0.0402	0.0693	
Cl 0/0	19.43	19.41	19.73

D'après ces chiffres les cristaux ont pour composition :

Trouvé	UO^2	75.03	Calculé	UO^2	75.24
	Cl^2	19.42		Cl^2	19.73
	Eau	5.55 (par différence)		Eau	5.03
		<u>100</u>			<u>100</u>

Le terme de la déshydratation, dans le vide, sur l'anhydride phosphorique, du chlorure d'uranyle à $3\text{H}^2\text{O}$ est donc l'hydrate à une molécule d'eau. Le poids est demeuré constant pendant une période suffisamment longue pour que nous puissions affirmer que dans ces conditions la déshydratation ne peut être poussée au delà de cette limite.

Le chlorure d'uranyle à une molécule d'eau se présente sous l'aspect de cristaux de couleur jaune pâle légèrement verdâtre. Il est soluble dans l'eau et l'alcool absolu. Insoluble dans le chloroforme. Au contact de l'éther anhydre il se délité, il est insoluble dans ce solvant. Il est très déliquescent à l'air.

Deshydratation de $UO^2 Cl^2 \cdot 3 H^2O$ sur des acides sulfuriques de concentrations différentes à la pression ordinaire.

Nous avons déjà fait remarquer que le chlorure d'uranyle absorbe de l'eau avec une extrême avidité et combien il est difficile en le manipulant de lui conserver un degré d'hydratation constant. Dans le but d'éviter les erreurs que l'absorption d'eau peut causer, nous avons opéré ainsi qu'il suit. Ayant établi que le terme final de la déshydratation du chlorure d'uranyle à $3H^2O$ dans le vide sur l'anhydride phosphorique est l'hydrate à $1H^2O$ nous nous sommes appuyé sur ce fait pour déterminer la teneur en eau du sel au début de chacune de nos expériences. A cet effet lorsque nous sommes parvenu au terme final chaque échantillon a été placé dans le vide sur l'anhydride phosphorique jusqu'à poids constant, ce qui nous a permis d'établir par différence la teneur en eau au début.

Les tableaux qui suivent donnent la marche de cette expérience :

I. L'acide sulfurique titre au début 84,64 0/0 de SO⁴H².

Poids initial : 2.3989

Poids final : 2.1708

Durée en heures	Perte de poids à chaque instant				Composition à chaque instant				Vitesse de deshydratation = perte de poids o/o rapportée à 24 h.	
	Observée		Rapportée à 24h						I	II
	I	II	I	II	I	II	I	II		
5	0.0060	0.0095			VO ¹ Cl ¹ 3.25 H ² O 3.18 -	VO ¹ Cl ¹ 3.05 H ² O 3.- -				
24	0.-	0.0003	0.0060	0.0098	- 3.18 -	- 3.- -				
48	0.0006	0.-	0.0006	0.-	- 3.18 -	- 3.- -	0.02	0.-		
72	0.0044	0.0042	0.0044	0.0042	- 3.14 -	- 2.98 -	0.18	0.11		
96	0.0062	0.0055	0.0062	0.0062	- 3.09 -	- 2.95 -	0.25	0.15		
120	0.0050	0.0071	0.0050	0.0071	- 3.05 -	- 2.91 -	0.20	0.19		
144	0.0045	0.0054	0.0045	0.0054	- 3.01 -	- 2.88 -	0.18	0.14		
168	0.0041	0.0051	0.0041	0.0051	- 2.98 -	- 2.85 -	0.17	0.14		
216	0.0075	0.0094	0.0037	0.0047	- 2.92 -	- 2.80 -	0.15	0.12		
264	0.0053	0.0064	0.0026	0.0032	- 2.88 -	- 2.76 -	0.10	0.08		
288	0.0040	0.0058	0.0040	0.0058	- 2.85 -	- 2.73 -	0.16	0.16		
312	0.0048	0.0067	0.0048	0.0067	- 2.81 -	- 2.69 -	0.20	0.18		
342	0.0067	0.0078	0.0053	0.0062	- 2.75 -	- 2.65 -	0.22	0.20		
408	0.0126	0.0168	0.0045	0.0061	- 2.60 -	- 2.55 -	0.19	0.16		
504	0.0215	0.0292	0.0053	0.0073	- 2.41 -	- 2.38 -	0.22	0.17		
600	0.0227	0.0305	0.0056	0.0076	- 2.20 -	- 2.20 -	0.23	0.21		
749	0.0366	0.0497	0.0058	0.0080	- 1.87 -	- 1.90 -	0.24	0.22		
888	0.0197	0.0294	0.0034	0.0050	- 1.69 -	- 1.72 -	0.14	0.14		
1008	0.0178	0.0307	0.0035	0.0061	- 1.53 -	- 1.54 -	0.14	0.17		
1104	0.0135	0.0211	0.0033	0.0052	- 1.21 -	- 1.22 -	0.13	0.14		
1224	0.0125	0.0243	0.0025	0.0048	- 1.10 -	- 1.28 -	0.10	0.13		
1248	0.0040	0.0081	0.0040	0.0081	- 1.07 -	- 1.23 -	0.16	0.22		
1268	0.0024	0.0085	0.0004	0.0017	- 1.05 -	- 1.18 -	0.02	0.04		
1436	0.0061	0.0214	0.0008	0.0030	- 1.- -	- 1.05 -	0.03	0.08		
1772	0.0001	0.0053	0.-	0.0003	- 1.- -	- 1.02 -	0.-	0.01		
1940	0.0003	0.0002	0.-	0.-	- 1.- -	- 1.02 -	0.-	0.-		

La constance de poids ayant été obtenue nous avons placé les deux échantillons dans le vide sur l'anhydride phosphorique, les ayant laissé seize jours nous n'avons noté aucune variation de poids. Nous avons donc obtenu sur un acide sulfurique à 84,64 % le même résultat que dans le vide sur l'anhydride phosphorique, c'est-à-dire l'hydrate à une molécule d'eau.

Nous avons titré l'acide à la fin de l'expérience et nous avons trouvé que sa teneur en SO^4H^2 était de 83,59 %. La tension de vapeur d'un acide sulfurique de cette concentration est, d'après la table de Regnault, plus petite que 0 m/m 01 de mercure.

L'extrême lenteur avec laquelle s'est faite la déshydratation est due certainement à ce que les cristaux n'étaient pas finement broyés. Il est impossible de les amener à cet état sans obtenir une solution sirupeuse. Nous les avons seulement grossièrement écrasés en opérant dans un courant de gaz carbonique sec.

On remarque que la vitesse de déshydratation est presque constante à chaque instant, elle ne décroît que lorsque le sel est voisin de H^2O . On ne remarque rien de particulier vers $2\text{H}^2\text{O}$, il n'est donc pas permis de penser à l'existence d'un hydrate de cette composition.

II. L'Acide titre au début 63,52 0/0 de SO^4H^2 .

Poids initial I. 1.7668 II. 2.7757

— final 1.7626 2.7668

Durée en heures	Perte de poids à chaque instant				Composition à chaque instant		Vitesse de déshydratation	
	Observée		Rapportée à 24 h.				perte de poids o/o rapportée à 24 h.	
					I	II	I	II
24	0.0044	0.0073	0.0044	0.0073	UO ² Cl ² 3.13 H ² O - 3.08 -	UO ² Cl ² 3.13 H ² O - 3.07 -	0.24	0.26
48	0.0016	0.0017	0.0016	0.0017	- 3.06 -	- 3.06 -	0.09	0.06
72	0.-	0.-	0.-	0.-	-	-	0.-	0.-
1320	0.-	0.-	0.-	0.-	-	-	0.-	0.-

Le deux échantillons placés à la fin de l'expérience dans le vide sur l'anhydride phosphorique ont perdu respectivement :

(I) 0,1680 (II) 0,2661

Ce qui nous donne par différence 3.15 H^2O , comme composition du sel au début. L'acide à 63.52 0/0 de SO^4H^2 nous a donc amené à un sel contenant 3.06 H^2O .

L'acide à la fin de l'expérience titrait 63.10 0/0 de SO^4H^2 , sa tension vapeur à la température du laboratoire correspond à 0 m/m 14 de mercure.

III. L'Acide sulfurique titre au début 52,06 0/0 de SO^4H_2 .

Poids initial : I 2.7188 II. 1.8778

Durée en heures	Augmentation de poids à chaque instant				Composition à chaque instant		Augmentation de poids o/o rapportée à 24 h.	
	Observée		Rapportée à 24h					
	I	II	I	II	I	II	I	II
					$\text{UO}^6\text{Cl}^3 3.15 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{UO}^6\text{Cl}^3 3.15 \text{ H}_2\text{O}$		
24	0.0482	0.0410	0.0482	0.0410	- 3.45 -	- 3.55 -	1.73	
48	0.0388	0.0505	0.0388	0.0505	- 3.75 -	- 4.14 -	1.39	
72	0.0484	0.0498	0.0484	0.0498	- 4.06 -	- 4.72 -	1.75	
96	0.0436	0.0412	0.0436	0.0412	- 4.37 -	- 5.20 -	1.56	
120	0.0350	0.0350	0.0350	0.0350	- 4.64 -	- 5.61 -	1.28	
168	0.0612		0.0306		- 4.88		1.10	

Les cristaux sont complètement liquéfiés pour le premier échantillon après 168 heures et après 120 heures pour le second.

La température moyenne pendant la durée de cette expérience a été de 15° nous pouvons conclure qu'à cette température il n'y a pas d'hydrate stable contenant plus de 3 H_2O .

L'acide titré à la fin de l'expérience a une teneur en $\text{S}^4\text{O}^2\text{H}$ de 52.31 0/0 il correspond à une tension de vapeur de 0 m/m 33 de mercure. La tension de vapeur du sel à 3 H_2O est donc inférieure à celle de l'acide employé, les cristaux ayant été liquéfiés.

Dans le but d'obtenir une valeur plus approchée de la tension de vapeur de ce sel, nous avons reserré nos expériences en utilisant des acides sulfuriques de concentration intermédiaire, les résultats obtenus figurent dans les tableaux qui suivent :

IV. L'Acide sulfurique titre au début 69,25 0/0 de SO^4H^2 .

Poids initial I. 2 0800 II. 2.2551
 — final 2.0776 2.2530

Durée en heures	Perte de poids à chaque instant				Composition à chaque instant		Vitesse de deshydratation = perte de poids o/o rapportée à 24 h.	
	Observée		Rapportée à 24h		I	II	I	II
	I	II	I	II				
					$\text{VO}^1\text{Cl}^1 3.20 \text{ H}^1\text{O}$	$\text{VO}^1\text{Cl}^1 3.16 \text{ H}^1\text{O}$		
24	0.0009	0.0011	0.0009	0.0011	- 3.19 -	- 3.15 H ¹ O	0.04	0.04
149	0.0010	0.0006	0.0003	0.0002	-	-	0.01	0.-
504	0.0004	0.-	0.0001	0.-	-	-	0.-	0.-
648	0.-	0.-	0.-	0.-	-	-	0.-	0.-

Placés à la fin de l'expérience dans le vide sur l'anhydride phosphorique jusqu'à constance de poids, les deux échantillons ont perdu respectivement :

(I) 0,2.065 (II) 0,2.193

Ce qui nous donne pour chacun d'eux, la composition 3.20 et 3.16 H^2O au début.

La teneur de l'acide à la fin de l'expérience est de 69.17 0/0 en SO^4H^2 , correspondant à une tension de vapeur de 0.07 de mercure.

V L'Acide sulfurique, titre au début 64,17 0/0 de SO^4H^2 .

Poids initial I. 1.4426 II. 1.7555
 — final 1.4428 1.7562

Durée en heures	Perte de poids à chaque instant				Composition à chaque instant		Vitesse de deshydratation = perte de poids o/o rapportée à 24 h.	
	Observée		Rapportée à 24h		I	II	I	II
	I	II	I	II				
24	nulle	nulle	nulle	nulle	$\text{VO}^1\text{Cl}^1 3.05 \text{ H}^1\text{O}$	$\text{VO}^1\text{Cl}^1 3.05 \text{ H}^1\text{O}$	nulle	nulle
768	-	-	-	-	-	-	-	-

Placés dans le vide sur l'anhydride phosphorique, après cette période de 768 heures sur l'acide sulfurique, jusqu'à constance de poids, ils ont perdu respectivement :

(I) 0,1.345 (II) 0,1.633

D'où nous tirons 3.05 H²O comme composition du sel, au début de l'expérience. A la fin la teneur de l'acide en SO⁴H² était de 63.40 0/0 correspondant à une tension de vapeur de 0 m/m 12 de mercure

VI. L'acide titre au début de l'expérience 58 0/0 de SO⁴H².

Poids initial I. 1 3307 II. 1 5504
— final 1 3299 1.5500

Durée en heures	Perte de poids à chaque instant				Composition à chaque instant		Vitesse de deshydratation = perte de poids o/o rapportée à 24 h.	
	Observée		Rapportée à 24h					
	I	II	I	II	I	II	I	II
					VO ² 01' 3.07 H ² O	VO ² 01' 3.07 H ² O		
24	nulle	nulle	nulle	nulle			nulle	nulle
768	-	-	-	-	-	-	-	-

La dessiccation de ces deux échantillons dans le vide sur l'anhydride phosphorique leur à fait perdre :

(I) 0,1247 (II) 0,1448

Ce qui nous amène à un sel à 3.07 H²O au début de notre expérience.

L'acide titré à la fin renferme 58.13 0/0 de SO⁴H² et sa tension de vapeur correspond à 0 m/m 18 de mercure.

VII. L'acide sulfurique titre au début 52,59 0/0 de SO_4H_2 .

Poids initial I. 1.5787 II. 1.1304
 — final 1.7573 1.4902

Durée en heures	Augmentation de poids à chaque instant				Composition à chaque instant		Augmentation de poids o/o à chaque instant rapportée à 24 h.	
	Observée		Rapportée à 24h.					
	I	II	I	II	I	II	I	II
					VO ¹ Cl ¹ 3.- H ¹ O	VO ¹ Cl ¹ 3.02 H ¹ O		
24	0.0176	0.0123	0.0176	0.0123	- 3.24 -	- 3.21 -	1.10	0.89
125	0.0328	0.0229	0.0077	0.0054	- 3.35 -	- 3.29 -	0.49	0.39
264	0.0252	0.0164	0.0043	0.0028	- 3.41 -	- 3.33 -	0.27	0.20
384	0.0270	0.0187	0.0054	0.0037	- 3.48 -	- 3.39 -	0.34	0.27
480	0.0196	0.0120	0.0049	0.0030	- 3.54 -	- 3.43 -	0.30	0.21
600	0.0224	0.0175	0.0056	0.0035	- 3.61 -	- 3.48 -	0.35	0.25
624	0.0140	0.0100	0.0140	0.0100	- 3.80 -	- 3.64 -	0.87	0.72
744	0.0140	0.0100	0.0028	0.0020	- 3.84 -	- 3.67 -	0.17	0.14

Après 744 heures, les cristaux sont complètement liquéfiés.

Placés dans le vide sur l'anhydride phosphorique jusqu'à poids constant, les deux échantillons ont finalement perdu sur leur poids initial :

(I) 0,1396 (II) 0,1520

déduction faite de l'eau qu'ils ont absorbé pendant la durée d'exposition sur l'acide sulfurique à 52.59 0/0. D'après cette perte de poids nous déduisons que le sel mis en expérience contenait 3 H^1O . La teneur de l'acide à la fin de l'expérience est de 55.10 0/0 en SO_4H_2 sa tension de vapeur correspond à 0 m/m 24 de mercure.

Le tableau ci-dessous résume ces expériences :

Concentration o/o de l'acide		Tension de vapeur	Composition $UO_2Cl_2 \times H_2O$		Variations de poids	
au début	à la fin	en mm. de Hg	au début	à la fin	Perte o/o	Augment. o/o
84.64	83.58	< 0.01	3.25 H ₂ O	1 H ₂ O	9.52 - 9.61	
69.25	69.17	0.07	3.20 -	3.19 H ₂ O	0.115- 0.093	
64.17	63.40	0.12	3.06 -	3.06 -	nulle	
63.52	63.10	0.14	3.13 -	3.06 -	0.335- 0.237	
58.-	58.-	0.18	3.07 -	3.07 -	nulle	
52.59	55.15	0.24	3.-	liquéfié		11.25- 6.74
52.06	52.31	0.33	3.15 -	liquéfié		15.85- 15.72

Il nous montre les limites entre lesquelles se trouve la tension de vapeur du chlorure d'uranyle à 3 H₂O. De l'ensemble de ces chiffres, il résulte qu'à la température du laboratoire (moyenne 15°) cette tension de vapeur est plus petite que 0 m/m 18 et plus grande que 0 m/m 01 de mercure.

Deshydratation du Chlorure d'Uranyle dans le vide à 78°.

La méthode dont nous nous sommes servi est celle de la mesure directe de la pression, suivant la technique indiquée par Lescœur (9). Nous n'avons apporté à son appareil que quelques modifications de détail.

L'appareil de Lescœur se compose :

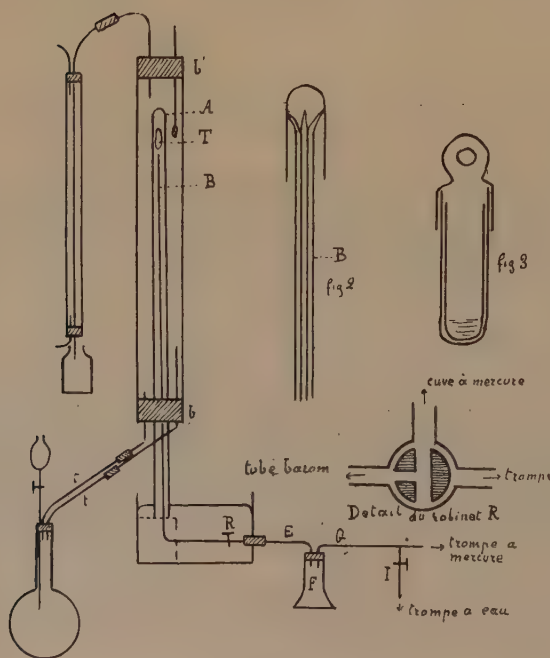
1° D'un tube de verre A de deux centimètres environ de diamètre et de un mètre de long, fermé à l'une de ses extrémités et gradué en millimètres de longueur à partir d'un point voisin de l'extrémité ouverte. Ce tube est dressé verticalement et environné d'un manchon en verre où l'on peut faire circuler la vapeur d'un liquide à l'ébullition. Nous avons choisi comme liquide, l'alcool éthylique qui nous donne la température de 78° ;

2° Un tube demi-capillaire B muni d'un robinet R. L'une des extrémités du tube aboutit dans la chambre barométrique.

(9) Lescœur. Thèse Faculté des Sciences Paris 1888.

que et sert à supporter le petit tube T renfermant la substance à étudier. Nous avons ajouté à l'extrémité du tube B, trois pointes de verre, destinées à supporter un capuchon de verre recouvrant l'extrémité du tube B sur une longueur de deux centimètres environ (fig. 2). Ce dispositif nous a semblé absolument nécessaire pour éviter les projections de mercure sur la substance en expérience, ces projections se produisant à la rentrée de l'air. L'autre extrémité du tube B après s'être recourbée à angle droit sort d'une cuve à mercure à travers un bouchon. La partie horizontale du tube B comporte en son milieu un robinet à trois voies, noyé dans le mercure et permettant de mettre en communication :

- a) L'espace barométrique et une trompe à mercure.
- b) L'espace barométrique et la cuve à mercure.



La cuve à mercure comporte une petite plateforme échan-crée pour supporter le tube barométrique et laisser passer la partie coudée du tube B. A la sortie de la cuve à mercure, nous avons relié le tube B par soudure au tube E d'un flacon F (fig. 1), muni d'un bouchon portant deux tubes E G qui le traversent et s'arrêtent à sa partie inférieure. Ce bouchon est parfaitement rodé et doit être bien graissé. Le tube G est relié d'une part à une trompe à mercure par un tube de plomb et d'autre part par le tube I muni d'un robinet à une trompe à eau. Nous avons ajouté le dispositif de ce flacon F à l'appareil décrit par Lescœur dans le but d'éviter que du mercure ne soit envoyé dans le tube de plomb reliant à la trompe ; nous l'avons utilisé en outre pour introduire une substance destinée à absorber la vapeur d'eau entraînée dans l'appareil lors des vides successifs.

L'alcool éthylique dont nous nous sommes servi pour obtenir une température constante est placé dans un ballon de verre, relié au manchon entourant le tube barométrique par les tubes t-t', pénétrants dans le manchon, l'un affleurant la partie supérieure du bouchon b, l'autre dépassant ce bouchon de 10 cm. environ. Ce dispositif est indispensable pour éviter au début de l'expérience, la condensation du liquide vaporisé dans le manchon.

Le bouchon b' obturant le manchon à la partie supérieure laisse passer un thermomètre et un tube relié à un réfrigérant. Les tubes amenant la vapeur ainsi que le manchon ont été garnis de carton pour éviter le refroidissement. Une fenêtre était ménagée devant la graduation pour permettre la lecture de la hauteur de la colonne de mercure.

Dans le but d'éviter d'amener le mercure au zéro de la graduation à chaque expérience, nous nous sommes servi d'un flotteur muni d'un index dont nous connaissons exactement la hauteur, ce qui nous permettait de faire la correction nécessaire pour ramener au zéro de l'appareil.

Pour permettre un maniement facile de l'appareil, nous avons fixé, à l'aide de colliers de serrage, le manchon à un support en bois à glissière permettant de soulever verticalement le manchon et le tube barométrique pour l'introduction de la substance.

Manœuvre de l'appareil.

1° La substance à étudier est introduite dans un tube à essai. Dans le but d'éviter les projections de mercure toujours possibles, ce tube est lui-même placé dans un second un peu plus grand, dont l'extrémité ouverte est munie d'un capuchon arrêté par trois pointes dans sa paroi et présentant sur une des faces une ouverture d'environ cinq millimètres de diamètre (fig. 3). Ce tube porteur de la substance est introduit dans la chambre barométrique où il est soutenu par l'extrémité du tube B. Le robinet R met à ce moment la chambre barométrique en communication avec le flacon F. On commence à faire le vide à l'aide de la trompe à eau — entre elle et l'appareil on a placé un tube contenant du chlorure de calcium pour éviter toute humidité — le vide partiel étant ainsi obtenu, on met en communication avec la trompe à mercure.

2° Le vide étant obtenu on fait circuler la vapeur, la température donnée par le thermomètre placé dans le manchon doit rester absolument fixe. Pour obtenir cette fixité pendant la durée de l'expérience, il faut utiliser un ballon assez grand pour n'avoir pas besoin de réintroduire du liquide froid — un appareil à reflux ne nous a pas donné satisfaction. La température restant invariable on met à l'aide du robinet R le tube capillaire en communication avec la cuve à mercure. Une dépression se produit dans le tube barométrique et quand l'équilibre est atteint on note la hauteur de la colonne de mercure.

Lescœur fait observer que la dépression observée en premier lieu ne représente pas la tension vraie de la substance en expérience. La tension obtenue est constamment trop élevée, elle est augmentée de l'air emprisonné dans les cristaux et de l'eau hygroscopique dont il est impossible de priver complètement les tubes. Cette première observation sera donc négligée. Une rentrée d'air sec sera faite. Avant d'y procéder, il faut mettre la trompe à mercure en marche et s'assurer que le vide existe bien dans le flacon F. Mettre ensuite le robinet R en position telle que le tube B soit en communication avec le flacon F, le mercure qui remplissait le tube B tombe dans le flacon, c'est alors seulement qu'il faut procéder à la rentrée d'air. Sans les précautions indiquées

le mercure serait lancé dans la chambre barométrique et malgré les précautions prises pourrait venir souiller la substance en expérience ;

3° La hauteur barométrique ayant été notée à la suite d'une seconde opération on fait de nouveau suivant les indications précédentes, une rentrée d'air sec.

Le tube contenant la substance est sorti et placé dans un tube bouché et taré pour être pesé. Il est bien entendu que le poids du tube et de la substance au début de l'expérience sont connus.

On introduit à nouveau la substance dans la chambre barométrique, le vide est fait et on ramène à la température constante choisie. On laisse tirer la trompe pendant un temps plus ou moins long, selon l'état de la substance, pour enlever une partie de l'eau qu'elle contient et l'on prend la nouvelle tension. Par des vides successifs on continue à dissocier la substance et on observe ainsi les tensions qui se produisent au cours de la dissociation. La substance est finalement soumise à l'analyse.

Corrections.

La hauteur barométrique doit être ramenée à 0°, ainsi que celle du baromètre normal, la tension de vapeur étant représentée par la différence entre ces deux hauteurs.

Pour effectuer la réduction en ce qui concerne le baromètre à essai, on le divise, pour le calcul, en deux zones séparées par le milieu du bouchon b. A la partie inférieure, on attribue la température de la cuve à mercure et à la portion supérieure la température de la vapeur circulant dans le manchon : « ce qui revient à supposer que les effets d'échauffement et de refroidissement produits par conductibilité, de part et d'autre, se balancent ».

Pour étudier la deshydratation du chlorure d'uranyle par cette méthode, nous avons préparé une solution de ce sel, en laissant à l'air une certaine quantité des cristaux à 3.3 H²O précédemment obtenus. L'analyse nous a montré que cette solution renfermait 74.58 0/0, de UO² Cl² et 25.42 d'eau. Ce qui nous donne pour une molécule de UO²Cl², 6.65 H²O.

Les expériences pratiquées selon les indications précédentes, nous ont donné les résultats qui suivent :

Durée de l'évaporation	Poids	Composition	Tension de vapeur	Aspect
"	1.1262	$\text{UO}^2\text{Cl}^2 6.65\text{H}_2\text{O}$	193	Solution
1 heure	1.0960	" 5.93"	101	Solution
2 heures 1/4	1.0182	" 4.09"	55	En partie solide
2 " 1/4	0.9766	" 3.10"	50	Solide à 78°
2 " 1/4	0.9642	" 2.80"	47	
3 "	0.9140	" 1.72"	46	
7 "	0.8910	" 1.07	7	
2 " 1/4	0.8901	" 1.03	7	
8 "	0.8884	" 1.-	n'est plus mesurable	

La substance finale, à laquelle la perte de poids attribue la composition $\text{UO}^2\text{Cl}^2\text{H}_2\text{O}$ est traitée par un poids connu d'eau distillée. Elle est entièrement soluble dans l'eau. La solution obtenue renfermait 0.8884 de substance solide et 2.6618 d'eau ; nous y avons dosé l'uranium et le chlore. Nous avons ramené par le calcul, nos prises d'essai à la substance solide et obtenu les résultats suivants :

Dosage de l'uranium.

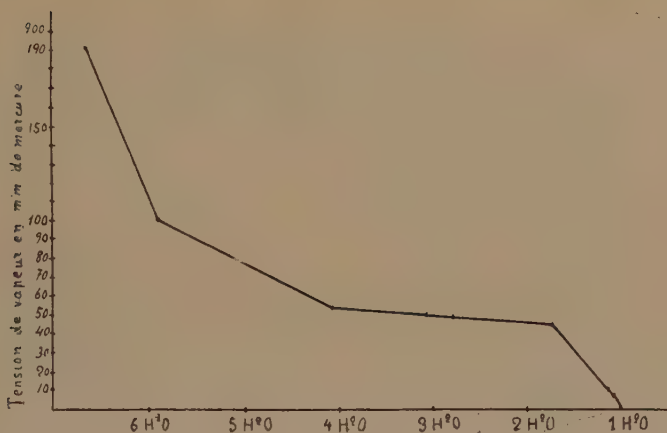
	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.0837	0.1115	$\text{UO}^2\text{Cl}^2\text{H}_2\text{O}$
U^3O^8 trouvé	0.0655	0.0868	
U^3O^8 0/0	78.21	77.84	78.21

Dosage du chlore.

	I	II	
Prise d'essai	0.1224	0.1402	
Chlore trouvé	0.0231	0.0260	
Chlore 0/0	48.90	48.58	49.73

L'analyse vient donc bien confirmer que l'on est en présence du sel à une molécule d'eau.

Nous avons établi une courbe d'après les chiffres que nous avons notés. On remarque que cette courbe présente à partir du moment où l'hydrate est à 3 H²O une partie horizontale se prolongeant jusqu'au point où il n'est plus qu'à 1.72 H²O. A ce moment, la courbe fait une chute brusque tendant vers 0. La théorie voudrait que le changement de di-



rection ait lieu exactement lorsque le sel correspond à 1 H²O. Nous croyons que si nous n'atteignons pas ce résultat, c'est parce que la surface se deshydratant la première une croûte se forme au travers de laquelle la vapeur d'eau passe avec une extrême lenteur, empêchant l'équilibre de s'établir normalement.

L'examen de cette courbe nous amène à conclure que la tension de vapeur du chlorure d'uranyle le 3 H²O est très voisine à 78°, de 50 m/m de mercure et que le sel à une molécule d'eau ne présente plus à cette température une tension de vapeur mesurable.

Essai de deshydratation de $UO^2 Cl^2 3 H^2 O$ à 100° .

Poids initial I. 0,9901 II. 0,8711
 — final 0,8671 0,7681

Durée en heures	Perte de poids à chaque instant				Composition à chaque instant		Perte de poids o/o rapportées à 24 h.	
	Observée		Rapportées à 24h.		I	II	I	II
	I	II	I	II				
					$UO^2 Cl^2 3 H^2 O$	$UO^2 Cl^2 3 H^2 O$		
24	0.0255	0.0325	0.0255	0.0325			2.57	3.74
48	0.0358	0.0119	0.0358	0.0119			3.61	1.37
77	0.0175	0.0244	0.0144	0.0200			1.44	1.67
96	0.0037	0.0020	0.0046	0.0025			0.47	0.29
121	0.0090	0.0046	0.0086	0.0044			0.87	0.50
149	0.0037	0.0035	0.0031	0.0030			0.32	0.34
168	0.0039	0.0035	0.0049	0.0044			0.49	0.51
192	0.0054	0.0070	0.0054	0.0070			0.54	0.82
216	0.0033	0.0021	0.0033	0.0021			0.33	0.24
245	0.0068	0.0047	0.0056	0.0039			0.56	0.44
270	0.0023	0.0006	0.0022	0.0006			0.22	0.05
293	0.0021	0.0022	0.0021	0.0025			0.21	0.98

On remarque que la perte de poids se fait rapidement au début, puis ensuite avec une extrême lenteur. Nous avons arrêté l'expérience au bout de 293 heures, sans être parvenu à la constance du poids.

Le produit possède une coloration d'un jaune beaucoup plus franc que le sel primitif. Il est entièrement soluble dans l'eau.

Son analyse nous a donné :

Dosage de l'uranium.

	I	II
Prise d'essai	0.1301	0.1421
U^3O^8 trouvé	0.1025	0.1135
U^3O^8 O/O	78.77	79.87

Dosage du chlore.

	I	II
Prise d'essai	0.1084	0.1216
Chlore trouvé	0.0181	0.0184
Chlore 0/0	16.69	15.20

Etant parti d'un sel contenant 17.95 de chlore, nous pouvons conclure que nous ne sommes pas en présence d'une simple deshydratation, car dans ce cas le pourcentage de chlore se trouverait augmenté et nous notons au contraire une diminution. Comme nous le verrons plus loin, il se forme dans ces conditions un sel basique.

Essai de deshydratation de $UO^2 Cl^2 H^2 O$ à 100° .

<i>Poids initial</i>	I. 1.0809	II. 1.4136
— <i>final</i>	0.9544	1.2720

Durée ou heures	Perte de poids à chaque instant				Composition à chaque instant		Perte de poids o/o rapportée à 24 h.	
	Observée		Rapportée à 24h					
	I	II	I	II	I	II	I	II
					$UO^2 Cl^2 H^2 O$	$UO^2 Cl^2 H^2 O$		
24	0.0979	0.1219	0.0979	0.1219			9.05	8.61
48	0.0081	0.0090	0.0081	0.0090			0.75	0.63
72	0.0059	0.0036	0.0059	0.0036			0.54	0.25
99	0.-	0.0012	0.-	0.0010			0.-	0.07
118	0.0008	0.0008	0.0010	0.0010			0.09	0.07
143	0.0053	0.0040	0.0050	0.0038			0.47	0.27
171	0.-	0.0010	0.-	0.0008			0.-	0.06
190	0.0017	0.0001	0.0021	0.0001			0.-	
214	0.-		0.-				0.11	
238	0.0013		0.0013				0.29	
267	0.0039		0.0032				0.14	
291	0.0016		0.0016				0.-	
315	0.-		0.-					

Nous notons dans ce cas comme dans celui du sel à 3 H^2O une perte de poids importante dans les premières 24 heures, puis, très lente par la suite. Après 315 heures nous

avons arrêté l'expérience sans atteindre la constance de poids. Il est à remarquer que la perte de poids enregistrée après 190 heures est beaucoup plus considérable que celle que nous avons calculée pour passer au sel anhydre et qui est de 4. 87 0/0.

Le résidu est entièrement soluble dans l'eau nous y avons dosé l'uranium et le chlore.

Dosage de l'uranium.

	I	II
Prise d'essai	0.0924	0.3318
U ³ O ⁸ trouvé	0.0718	0.2587
U ³ O ⁸ 0/0	77.80	77.96

Dosage du chlore.

	I	II
Prise d'essai	0.1611	0.1726
Chlore trouvé	0.0269	0.0281
Chlore 0/0	16.69	16.28

D'après ces chiffres nous voyons que le sel primitif a perdu 3.23 0/0 de chlore. Nous verrons plus loin qu'il se forme dans ces conditions un sel basique.

Cet essai de deshydratation des chlorures d'uranyle à trois et une molécule d'eau, nous conduisant à la formation d'un sel basique, nous sommes en contradiction avec Mylius et, Dietz (10) qui ont affirmé que le chlorure d'uranyle hydrate pouvait être chauffé à 100° sans décomposition.

Résumant l'ensemble de nos expériences sur le chlorure d'uranyle, nous voyons que nous avons réussi à préparer ce composé à l'état de pureté, que nous avons confirmé l'existence des hydrates à 3 et 1 molécule d'eau et déterminé les conditions dans lesquelles ils se forment. Nous avons établi les limites entre lesquelles se trouve la tension de vapeur de ces deux hydrates à la température du laboratoire et la valeur de leur tension de vapeur à 78°. Nous avons démontré que ce sel subit une décomposition à 100°.

(10) Mylius et Dietz Berichte Chem Gesell. t. 34, p. 2774 an. 1901.

CHLORURE BASIQUE D'URANYLE

Préparation.

Nous avons préparé le chlorure basique d'uranyle en faisant agir au bain-marie 13 gr. d'acide chlorhydrique (solution à 33 0/0), étendu de 100 gr. d'eau, sur 40 gr. d'oxyde uranique monohydraté. On obtient ainsi une solution d'un jaune franc qui séparée de l'excès d'oxyde non attaqué, puis concentrée au bain-marie abandonne par refroidissement des cristaux jaunes. Ces cristaux séparés des eaux-mères ont été repris par l'eau et nous avons fait cristalliser à nouveau la solution. Placés dans l'air sec, jusqu'à poids constant, ces cristaux nous ont donné à l'analyse :

Dosage de l'uranium.

	I	II	Calculé pour OH UO ² < + 2H ² O Cl
Prise d'essai	0.2262	0.2678	
U ³ O ⁸ trouvé	0.1761	0.2085	
U ³ O ⁸ 0/0	77.85	77.85	78.32

Dosage du chlore.

	I	II	
Prise d'essai	0.1875	0.1728	
Chlore trouvé	0.0182	0.0168	
Chlore 0/0	9.73	9.78	9.88

Les cristaux de chlorure basique d'uranyle à 2 H²O sont de couleur jaune pâle, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther et le chloroforme. Ils ne sont pas déliquescents à l'air.

Ce sel était obtenu par Mylius et Diets (10) en faisant bouillir pendant longtemps la solution étendue de chlorure d'uranyle, ils lui avaient attribué la formule UO³HCl 2 H²O.

Nous préférons écrire UO²<^{OH}_{Cl} + 2H²O mettant ainsi en évidence le groupe UO²

Formation du sel basique en maintenant $\text{UO}^2\text{Cl}^2 \cdot 3 \text{H}^2\text{O}$ à 100° .

Lorsque nous avons tenté la déshydratation du chlorure d'uranyle à $3 \text{H}^2\text{O}$ à 100° , nous avons été amené à conclure que nous ne nous trouvions pas dans ces conditions en présence d'un hydrate inférieur. Le résidu obtenu abandonné à l'air absorbe de l'eau très rapidement et donne une solution visqueuse, jaune-verdâtre, au sein de laquelle se trouvent de petites aiguilles jaunes. Ces cristaux ont été séparés des eaux-mères et essorés dans du papier à filtrer. Il est très difficile de les séparer des eaux-mères visqueuses dont ils sont imprégnés. Nous les avons redissous dans de l'eau distillée et fait cristalliser à nouveau. Placés dans l'air sec, jusqu'à poids constant, et soumis à l'analyse ils nous ont donné les chiffres ci-dessous :

Dosage de l'uranium.

	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.0635	0.0918	OH
U^3O^8 trouvé	0.0494	0.0716	$\text{UO}^2 < + 2\text{H}^2\text{O}$
			Cl
U^3O^8 0/0	77.94	78.02	78.32

Dosage du chlore.

	I	II	
Prise d'essai	0.0552	0.1491	
Chlore trouvé	0.0050	0.0141	
Chlore 0/0	9.21	9.52	9.87

Nous pouvons conclure que nous sommes en présence du sel basique.

Il nous a été impossible de connaître le degré d'hydratation du sel basique dans le résidu sortant de l'étuve à 100° , puisqu'il a été nécessaire de redissoudre les cristaux pour les séparer des eaux-mères.

Formation du sel basique en maintenant $\text{UO}^2\text{Cl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$ à 100° .

Le résidu, que nous avons obtenu en maintenant du chlorure d'uranyle à une molécule d'eau à 100° pendant 300 heures, abandonné à l'air absorbe de l'eau et laisse, comme

dans le cas précédent, de fines aiguilles jaunes implantées dans une solution visqueuse. Nous leur avons fait subir le même traitement que précédemment et le dosage de l'uranium nous a donné le résultat suivant :

	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.0715	0.1153	OH
U ³ O ⁸ trouvé	0.0555	0.0897	UO ² < + 2H ² O
			Cl
U ³ O ⁸ 0/0	77.63	77.88	78.32

Nous pouvons en déduire que nous sommes encore en présence du sel basique.

Action de la lumière sur une solution saturée de chlorure d'uranyle.

Nous avons préparé une solution saturée de chlorure d'uranyle en abandonnant à l'air une certaine quantité de cristaux de ce sel. Nous avons dosé dans la solution formée l'uranium et le chlore et établi qu'elle renfermait 74.58 0/0 de UO²Cl².

Nous avons réparti cette solution dans deux tubes à essais que nous avons fermés avec un capuchon de papier. L'un des tubes a été enfermé à l'abri de la lumière, l'autre laissé à la lumière diffuse. Après un mois et demi, nous avons remarqué la formation de petites aiguilles jaunes dans le tube exposé à la lumière. Après deux mois la quantité de cristaux formés a été suffisante pour permettre de les recueillir. Pendant le même temps la solution placée à l'obscurité n'a présenté aucun changement.

Dans le but de procéder à l'analyse des cristaux produits sous l'action de la lumière, nous les avons séparés des eaux-mères redissous dans une petite quantité d'eau distillée, puis nous avons fait cristalliser cette solution dans le vide, sur l'acide sulfurique. Les cristaux formés ont été essorés à l'aide de papier à filtrer et placés dans l'air sec jusqu'à poids constant. Le dosage de l'uranium et du chlore nous a donné le résultat qui suit :

Dosage de l'uranium.

	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.1689	0.2360	OH
U ³ O ⁸ trouvé	0.1317	0.1835	UO ² < + 2H ² O
			Cl
U ³ O ⁸ 0/0	77.94	77.73	78.32

Dosage du chlore.

	I	II	
Prise d'essai	0.1780	0.1511	
Chlore trouvé	0.0172	0.0146	
Chlore 0/0	9.66	9.73	9.88

Il s'est donc formé un sel basique sous l'action de la lumière. La cristallisation de ce sel basique au sein de la solution saturée de chlorure d'uranyle tient à la différence de solubilité de ces deux sels dans l'eau.

Oechsner de Coninek (11) signale que l'action de la lumière sur une solution de chlorure d'uranyle lui a fourni l'oxyde uranique hydraté. Les précisions manquent dans son mémoire, il ne mentionne pas la concentration de la solution utilisée et ne donne pas les résultats analytiques.

DESHYDRATATION DU CHLORURE BASIQUE D'URANYLE

I. — Essai de deshydratation dans le vide sur l'anhydride phosphorique.

OH
Les cristaux de UO_2Cl + 2 H²O obtenus précédemment :
Cl

ont été placés dans le vide sur l'anhydride phosphorique :

	I	II
Poids initial	0.8878	1.2455
— après 24 h.	0.8868	1.2451
— après 72 h.	0.8873	1.2451
— après 96 h.	0.8873	1.2451

La perte de poids a été de 0.0005 pour l'échantillon I et de 0.0004 pour l'échantillon II, elle est de l'ordre de grandeur des erreurs de pesée possibles dans les conditions où nous avons opéré. On peut donc conclure que le chlorure basique d'uranyle à 2 H²O est stable dans le vide sur l'anhydride phosphorique à la température du laboratoire.

(11) Oechsner de Coninek. Bulletin Académie de Belgique, an. 1909, p. 836.

II. Deshydratation à 100°.

Les deux échantillons précédemment placés sur l'anhydride phosphorique ont été placés à l'étuve à 100°.

	I	II	Calculé pour
Poids initial	0.8873	1.2451	OH
— après 24 h.	0.8179	1.1475	UO ² < + 1/2 H ² O
— après 48 h.	0.8180	1.1475	Cl
— après 72 h.	0.8180	1.1481	
Perte de poids	0.0693	0.0970	
Perte de poids 0/0 ..	7.81	7.79	7.52

L'échantillon I a été soumis à l'analyse, il est entièrement soluble dans l'eau. On n'a noté au cours de la deshydratation aucun changement de couleur appréciable.

Dosage de l'uranium.

	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.1261	0.1284	OH
U ³ O ⁸ trouvé	0.1063	0.1086	UO ² < + 1/2 H ² O
U ³ O ⁸ 0/0	84.29	84.59	Cl
			84.69

Dosage du chlore.

	I	II	
Prise d'essai	0.1946	0.1983	
Chlore trouvé	0.0192	0.0200	
Chlore 0/0	9.88	10.10	10.69

Ces résultats font croire à un hydrate à 1/2 molécule d'eau.

III. Deshydratation à 120°.

Deux échantillons ont été mis en expérience après avoir été amenés rigoureusement à 2 H²O dans le vide sur l'acide sulfurique.

Le tableau suivant montre la marche de la deshydratation :

Durée en heures	Perte de poids à chaque instant				Composition à chaque instant		Vitesse de deshydratation = perte de poids % rapportée à 24 h.	
	Observée		Rapportée à 24 h					
	I	II	I	II	I	II	I	II
-	0.6320	0.6262	-	-	$\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{UO}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} 2 \text{ H}^1\text{O}$	$\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{UO}_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} 2 \text{ H}^1\text{O}$	-	-
24	0.5742	0.7470	0.0578	0.0092	= 0.19 H ¹ O	= 0.10 H ¹ O	9.14	9.56
48	0.5709	0.7439	0.0033	0.0031	= 0.06 H ¹ O	= 0.02 H ¹ O	0.69	0.38

D'après la perte de poids, les deux échantillons ont été amenés au sel anhydre, résultat que l'analyse vient bien confirmer :

Dosage de l'uranium.

	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.1123	0.0846	le sel anhydre
U ³ O ⁸ trouvé	0.0976	0.0731	
U ³ O ⁸ 0/0	86.88	86.83	87.05

Dosage du chlore.

	I	II	
Prise d'essai	0.0900	0.1351	
Chlore trouvé	0.0096	0.0141	
Chlore 0/0	10.68	10.54	10.98

Le chlorure basique d'uranyle anhydre est de couleur jaune or ; dès qu'il est exposé à l'air, il reprend la coloration du sel à 2 H²O. Il est entièrement soluble dans l'eau. Laisse à l'air, il absorbe de l'eau avec rapidité : nous avons constaté qu'un échantillon abandonné dix minutes à l'air avait repris sensiblement une quantité d'eau le ramenant au sel à deux molécules d'eau.

En résumé, nous avons préparé directement le chlorure basique d'uranyle qui n'avait été obtenu jusqu'ici que par l'hydrolyse de la solution à chaud. Nous avons confirmé l'existence de l'hydrate à 2 H²O et préparé le sel anhydre par deshydratation à 120°.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA DESHYDRATATION DU BROMURE D'URANYLE — BROMURE BASIQUE D'URANYLE

BROMURE D'URANYLE

Historique

En 1860, Berthémot (12) obtenait en portant à l'ébullition un mélange d'oxyde d'urane, de brome et d'eau, une solution de couleur jaune qui par évaporation lui a donné des aiguilles plates, de couleur jaune, auxquelles il a attribué la composition $\text{UO}^2\text{Br}^27\text{H}^2\text{O}$. Il obtenait encore les mêmes cristaux en dissolvant le même oxyde dans une solution aqueuse d'acide bromhydrique. Berthémot manque de précision sur la nature de l'oxyde employé.

Sendtner (13) en 1877 a préparé en suivant le procédé de Berthémot une solution jaune brun, qui par évaporation dans l'air sec abandonnait « une masse grenue ».

En 1861 Hermann (14) faisant agir au rouge des vapeurs de brome sur de l'oxyde d'urane obtenait une poudre jaune « assez fusible et très volatile », soluble dans l'eau et l'alcool.

Le travail le plus récent sur ce sujet est celui d'Oechsner de Coninck (15). D'après cet auteur le bromure d'uranyle « préparé selon les procédés classiques » se présente sous l'aspect d'une masse solide, couleur chamois, assez déliquescente ; émettant à la température ordinaire une certaine quantité de vapeurs de brome lorsqu'elle est exposée dans l'air sec. A l'air humide elle se transforme en une masse jaune « qui serait due à la formation des oxydes hydratés $\text{UO}^2\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{UO}^22\text{H}^2\text{O}$ ». En chauffant le bromure d'uranyle il remarque un dégagement de vapeurs de brome mêlé à des vapeurs d'acide bromhydrique et la formation d'une masse solide jaune devenant pâteuse quand la chaleur augmente. En arrivant à la calcination proprement dite il constate que la couleur passe au jaune foncé, puis au brun, au brun rougâtre et enfin au rouge brique. Il « croit à une modification de l'oxyde uraneux qui prendrait ainsi naissance », modification qu'il prétend stable à l'air à haute température. La solution de bromure d'uranyle est d'après le même auteur rouge par transparence, brune avec fluorescence verte par

(12) Berthémot *Ann. Ch. Phys.* 41, t. IV, page 387, an. 1860.

(13) Sendtner *Verbb. des Udissert Erlangen* 1877. *Annalen von Liebig*. T. 195, p. 325.

(14) Hermann *Uranverbb. Jahresb.* 260, 1861.

(15) Oechsner, de Coninck. *Bull. Acad. de Belgique*, p. 1025, an. 1902.

réflexion. Elle laisse déposer à la lumière diffuse des flocons de $\text{UO}^2\text{H}^2\text{O}$, réaction qui ne paraît pas être activée par la lumière solaire. En portant la solution à l'ébullition il n'a rien constaté, mais par refroidissement des flocons d'oxyde hydraté apparaissent.

Préparation.

Nous avons préparé le bromure d'uranyle en chauffant au bain-marie 80 grammes d'oxyde uranique monohydraté en présence de 180 grammes d'une solution d'acide bromhydrique à 23 %.

La solution obtenue présente une coloration jaune. Nous l'avons concentrée au bain-marie, elle prend d'abord une coloration jaune brun, puis finalement rouge avec fluorescence verte. Cette solution concentrée est visqueuse et n'abandonne pas de cristaux par refroidissement. Ayant continué l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique nous avons vu après 14 jours apparaître quelques cristaux, la cristallisation s'est faite par la suite normalement. Les cristaux sont inclus dans des eaux-mères visqueuses, comme une huile épaisse, nous les en avons séparés en les égouttant dans l'air sec. Ils sont volumineux de couleur jaune orange. La quantité traitée nous a donné 73 grammes de produit bien cristallisé.

Le dosage de l'uranium et du brome nous a donné les chiffres suivants :

Dosage de l'uranium.

Nous avons effectué ce dosage par calcination du sel, en ayant soin de vérifier par transformation en nitrate et nouvelle calcination que l'oxyde formé est bien U^3O^8 .

	I	II
Prise d'essai	0.5693	0.5625
U^3O^8 trouvé	0.3359	0.3305

Après dissolution dans l'acide nitrique et nouvelle calcination :

	I	II	Calculé pour
U^3O^8 trouvé	0.3357	0.3307	$\text{UO}^2\text{Br}^2\text{H}^2\text{O}$
U^3O^8 0/0	59.02	58.76	59.25

Pour nous assurer qu'il n'y avait pas de perte par volatilisation nous avons effectué plusieurs dosages en ajoutant avant de calciner quelques gouttes d'acide nitrique, les résultats ont concordé avec les précédents.

Dosage du brome.

Par pesée à l'état de bromure d'argent.

	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.3787	0.3305	$\text{UO}^2\text{Br}^22\text{H}^2\text{O}$
Brome trouvé	0.1206	0.1092	
Brome 0/0	32.73	33.05	33.50

Ces dosages nous permettent de conclure que nous avons préparé le bromure d'uranyle à deux molécules d'eau.

Le bromure d'uranyle à $2\text{H}^2\text{O}$ se présente sous l'aspect de gros cristaux dont la couleur est rouge orangé. Ils sont solubles dans l'eau, très déliquescents à l'air. Ils sont également très solubles dans l'alcool absolu, l'éther anhydre et le chloroforme. En calcinant ce sel à l'air nous n'avons jamais obtenu la modification rouge brique de UO^2 signalée par Oechsner de Coninck (16), voici ce que nous avons observé : Lorsque le sel fond, il prend une teinte brunâtre, puis noirâtre, en continuant de chauffer, cette coloration devient moins foncée et passe au jaune orange. A ce moment des vapeurs de brome se dégagent. Lorsque le produit a été porté au rouge la masse devient noir verdâtre.

Les cristaux de bromure d'uranyle à $2\text{H}^2\text{O}$, séchés dans l'air sec, puis enfermés dans un flacon parfaitement sec émettent après quelques temps des vapeurs de brome. On les perçoit au bout de peu de jours à l'odeur et après un mois elles sont visibles dans le flacon. Nous avons dosé l'uranium et le brome dans des cristaux qui avaient séjournés un mois dans ces conditions.

<i>Dosage de l'uranium.</i>	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.4565	0.4813	$\text{UO}^2\text{Br}^22\text{H}^2\text{O}$
U^3O^8 trouvé	0.2791	0.2935	
U^3O^8 0/0	60.99	60.98	59.25

<i>Dosage du brome.</i>	I	II	
Prise d'essai	0.2307	0.3855	
Br trouvé	0.0634	0.1090	
Br 0/0	27.48	28.27	33 50

Nous constatons déjà au bout de ce temps une perte très notable de brome. Le bromure d'uranyle à $2\text{H}^2\text{O}$ est donc très instable.

Nous avons tenté d'obtenir un hydrate à $7\text{H}^2\text{O}$, Berthémot ayant signalé cet hydrate. A cet effet nous avons refroidi la

(16) Oechsner de Coninck. Comptes rendus. Acad. des Sciences, p. 900, an. 1902.

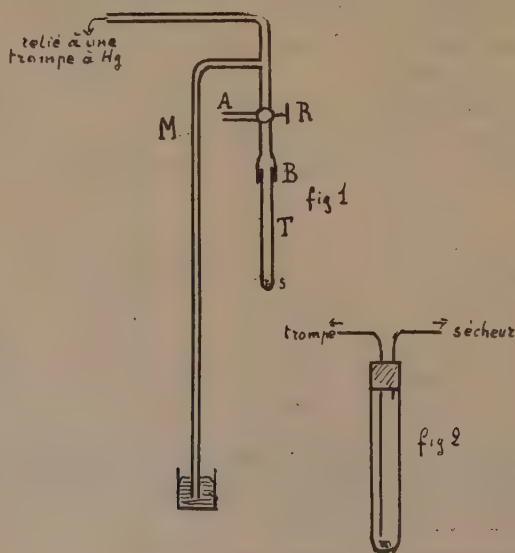
solution saturée. Nous avons abaissé graduellement la température jusqu'à environ -50° sans obtenir de cristallisation. La masse devient pâteuse restant transparente ; sa coloration passe du rouge au jaune verdâtre.

Action de l'oxygène sur le Bromure d'uranyle à $2\text{H}^2\text{O}$.

Le bromure d'uranyle émettant à la température ordinaire des vapeurs de brome, nous avons recherché si la formation de celles-ci n'était pas due à l'action de l'oxygène sur des vapeurs d'acide bromhydrique.

Nous nous sommes servi pour cette expérience d'un appareil composé d'un tube T fermé à sa base et rodé à sa partie supérieure, se fixant sur une partie, également rodée formant bouchon, munie d'un tube comportant un robinet à trois voies R. Ce robinet permettant de mettre le tube T en communication, d'une part avec une trompe à mercure et un manomètre M, d'autre part avec l'atmosphère par l'ajutage A. Entre le tube renfermant la substance en expérience et la trompe, nous avons eu soin d'interposer un sécheur

Le bromure d'uranyle ($\text{UO}^2\text{Br} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$) dont on a choisi des cristaux aussi secs que possible, est introduit dans le tube T préalablement séché. Le tube est bouché avec un bouchon de caoutchouc et pesé. Le poids de la substance mise en expérience est de 3 gr. 390.



Le bouchon de caoutchouc est remplacé par un bouchon, à deux trous, muni de deux tubes de verre dont l'un vient affleurer les cristaux (fig. 2). On fait ensuite passer un courant d'air, séché sur de la potasse (nous avons évité l'emploi d'un sécheur à acide sulfurique dans la crainte d'entraîner de l'acide), pour entraîner les vapeurs de brome qui peuvent exister. On s'est assuré qu'il n'y avait plus de vapeurs de brome dans l'air entraîné en interposant entre le tube et la trompe, un tube renfermant quelques cristaux d'iodure de potassium, celui-ci n'a pas été altéré. Le tube est à nouveau pesé et nous trouvons pour le poids de la substance 3 gr. 387. Le tube, graissé dans la partie rodée, a été assujéti en B, puis on a fait le vide.

Le vide obtenu, la hauteur du mercure dans le manomètre est repérée et la pression barométrique observée à cet instant était de 765 millimètres.

Après sept jours, le niveau du mercure dans le manomètre est descendu de 9 m/m, la pression étant au moment de cette lecture de 755 m/m, la différence de niveau observée dans le manomètre correspond donc très sensiblement, à la différence de pression observée au début et à la fin de cette expérience. Aucune vapeur de brome n'est visible et le ménisque de mercure du manomètre est resté brillant.

A l'aide du robinet à trois voies, on fait une rentrée d'air sec de manière à laisser dans le manomètre, une colonne de mercure d'environ 200 m/m. La hauteur de cette colonne de mercure est soigneusement repérée et la pression atmosphérique est à cet instant de 755 m/m.

Après six jours, nous avons constaté que la hauteur de la colonne de mercure du manomètre a augmenté de 20 m/m ; au moment de cette lecture, la pression était de 770 m/m. En tenant compte de la différence de pression au début et à la fin de l'expérience, on remarque qu'il s'est produit dans l'appareil une dépression d'environ 5 m/m. Le ménisque de mercure du manomètre est terni. Aucune vapeur de brome n'est visible dans le tube, mais on perçoit nettement son odeur. Opérant alors comme au début de l'expérience, nous avons fait passer un courant d'air sec et pesé, nous avons trouvé pour poids de la substance 3 gr. 385. Nous n'avons donc noté aucune variation sensible de poids.

Cette expérience nous amène à conclure que la présence de l'oxygène est indispensable pour que, dans ce cas, il y ait formation de vapeurs de brome.

ESSAIS DE DESHYDRATATION DU BROMURE D'URANYLE

Nous avons voulu étudier la deshydratation du bromure d'uranyle en nous plaçant dans des conditions identiques à celles que nous avons utilisées pour la deshydratation du chlorure d'uranyle. Nous avons donc porté le sel que nous avons préparé, dans le vide sur l'anhydride phosphorique, puis sur des acides sulfuriques de concentrations diverses. Comme nous le verrons plus loin, nous n'avons pu parvenir à deshydrater ce sel sans lui faire subir une décomposition. Pour les expériences qui suivent, nous avons employé un sel récemment préparé et dont les cristaux répondaient à la formule $\text{UO}^2\text{Br}^2\text{H}^2\text{O}$.

I. — Essai de deshydratation dans le vide sur l'anhydride phosphorique.

Pour éviter l'action de la lumière, nous avons utilisé pour cet essai un dessiccateur en verre jaune.

Le tableau suivant nous donne la marche de l'expérience :

Durée en heures	Poids à chaque		Perte de poids à chaque instant				Perte de poids o/o	
	instant		Observée		Rapportée à 24 h		rapportée à 24 h	
	I	II	I	II	I	II	I	II
	1.1018	1.8968						
24	1.0898	1.8900	0.0020	0.0168	0.0020	0.0168	0.18	0.88
48	1.0820	1.8665	0.0078	0.0115	0.0078	0.0115	0.70	0.60
120	1.0660	1.8420	0.0160	0.0265	0.0053	0.0088	0.48	0.46
168	1.0546	1.8252	0.0124	0.0168	0.0062	0.0084	0.56	0.44
240	1.0535	1.8230	0.0011	0.0022	0.0003	0.0007	0.-	0.-
288	1.0536	1.8228	0.-	0.0002	0.-	0.0001	0.-	0.-
336	1.0542	1.8232	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
384	1.0542	1.8220	0.-	0.0008	0.-	0.0004	0.-	0.02
408	1.0550	1.8228	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-

Nous avons noté un changement important de coloration, le sel primitivement rouge orangé est passé à la fin de l'expérience au jaune vif. Nous avons constaté qu'il est resté entièrement soluble dans l'eau, mais que contrairement au sel primitif, il n'est plus que partiellement soluble dans l'éther.

Nous avons dosé l'uranium et le brome dans le produit obtenu, ce qui nous a fourni les résultats suivants :

Dosage de l'uranium.

	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.1777	1.1558	UO ² Br ² H ² O
U ³ O ⁸ trouvé	0.1127	0.0981	
U ³ O ⁸ 0/0	63.42	62.95	62.91

Dosage du brome.

	I	II	
Prise d'essai	0.1863	0.1702	
Br trouvé	0.0530	0.0474	
Br 0/0	28.43	27.85	35.63

La perte de poids observée moyenne 4.04 0/0 (perte calculée pour passer au sel à 1 H²O 3.90 0/0) et la proportion d'U³O⁸ trouvée d'autre part, pourraient laisser supposer que nous sommes parvenu à un hydrate à une molécule d'eau. Par contre, le dosage du brome montre clairement que la proportion de brome a diminué alors que dans le cas d'une deshydratation, nous aurions enregistré une augmentation de celui-ci.

Nous sommes donc en présence d'une décomposition du sel et comme nous le verrons plus loin, il y a eu formation de sel basique.

Décomposition du Bromure d'Uranyle dans des milieux de tension de vapeur différente.

I. Acide sulfurique titrant au début de l'expérience 94.12 0 0, de $SO^4 H^2$.

Durée en heures	Poids à chaque instant		Perte de poids à chaque instant				Perte de poids o/o	
			Observées		Rapportées à 24h.		rapportées à 24 h.	
	I	II	I	II	I	II	I	II
-	1.4014	1.3224						
120	1.3946	1.3153	0.0068	0.0071	0.0013	0.0014	0.09	0.10
168	1.3896	1.3114	0.0050	0.0039	0.0025	0.0019	0.17	0.14
216	1.3876	1.3082	0.0020	0.0032	0.0010	0.0016	0.07	0.12
264	1.3838	1.3055	0.0038	0.0027	0.0019	0.0013	0.13	0.09
312	1.3756	1.2990	0.0082	0.0045	0.0021	0.0011	0.15	0.08
363	1.3626	1.2854	0.0130	0.0136	0.0065	0.0068	0.46	0.51
418	1.3614	1.2846	0.0012	0.0008	0.0006	0.0004	0.04	0.03
472	1.3604	1.2834	0.0010	0.0012	0.0004	0.0005	0.03	0.04
517	1.3607	1.2826	0.-	0.0008	0.-	0.0004	0.-	0.03
571	1.3603	1.2828	0.0001	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
619	1.3577	1.2808	0.0026	0.0018	0.0013	0.0009	0.09	0.06
664	1.3574	1.2800	0.0003	0.0008	0.0001	0.0004	0.-	0.03
712	1.3576	1.2804	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
808	1.3571	1.2779	0.0003	0.0021	0.-	0.0005	0.-	0.04
1072	1.3511	1.2733	0.0060	0.0046	0.0005	0.0004	0.04	0.03
1408	1.3360	1.2534	0.0145	0.0199	0.0010	0.0014	0.07	0.10
1720	1.3339	1.2564	0.0027	0.-	0.0008	0.-	0.01	0.-

La durée de l'expérience a été de 1.720 heures sans que nous soyons parvenu à atteindre un poids constant. Le résidu que nous avons obtenu est de couleur jaune, entièrement soluble dans l'eau, mais n'est plus que partiellement soluble dans l'éther. C'est encore à une décomposition du sel que cette expérience nous a conduit.

II. Acide sulfurique titrant au début de l'expérience 79.38 0/0,
de SO^4H^2 .

Durée en heures	Poids à chaque instant		Perte de poids à chaque instant				Perte de poids o/o	
			Observée		Rapportées à 24h		rapportées à 24 h.	
	I	II	I	II	I	II	I	II
	0.9502	1.6776						
120	0.9474	1.6734	0.0088	0.0042	0.0005	0.0008	0.05	0.05
168	0.9446	1.6689	0.0088	0.0045	0.0014	0.0022	0.14	0.13
216	0.9438	1.6674	0.0008	0.0015	0.0004	0.0007	0.04	0.04
264	0.9438	1.6674	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
315	0.9382	1.6594	0.0046	0.0080	0.0021	0.0037	0.22	0.22
363	0.9283	1.6386	0.0099	0.0008	0.0049	0.0004	0.51	0.02
418	0.9260	1.6354	0.0023	0.0032	0.0012	0.0017	0.12	0.10
472	0.9263	1.6344	0.-	0.0005	0.-	0.0002	0.-	0.01
517	0.9263	1.6344	0.-	0.0005	0.-	0.0002	0.-	0.01
571	0.9270	1.6344	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
619	0.9254	1.6309	0.0009	0.0035	0.0004	0.0017	0.04	0.10
664	0.9246	1.6304	0.0008	0.0005	0.0004	0.0002	0.04	0.01
712	0.9248	1.6295	0.-	0.0008	0.-	0.0004	0.-	0.02
808	0.9238	1.6281	0.0008	0.0014	0.0002	0.0003	0.02	0.01
856	0.9227	1.6260	0.0011	0.0021	0.0005	0.0010	0.05	0.06
1048	0.9196	1.6204	0.0031	0.0056	0.0003	0.0007	0.03	0.04
1432	0.9132	1.6114	0.0054	0.0090	0.0003	0.0005	0.03	0.03
1816	0.9028	1.5932	0.0104	0.0182	0.0006	0.0011	0.06	0.06

Au moment où nous avons arrêté cette expérience, le produit a pris une coloration jaune, il est entièrement soluble dans l'eau, mais n'est plus que partiellement soluble dans l'éther. Cette insolubilité partielle dans l'éther nous montre que le sel a subi une décomposition.

III. Acide sulfurique titrant au début 70.68 0/0 de $SO^4 H^2$.

Durée en heures	Poids à chaque		Perte de poids à chaque instant				Perte de poids o/o	
	instant		Observée		Rapportée à 24h.		rapportée à 24 h.	
	I	II	I	II	I	II	I	II
	1.0704	1.1536						
120	1.0706	1.1526	0.-	0.0010	0.-	0.0002	0.-	0.01
168	1.0706	1.1520	0.-	0.0006	0.-	0.0003	0.-	0.01
216	1.0714	1.1560	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
315	1.0709	1.1550	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
363	1.0694	1.1532	0.0010	0.-	0.0005	0.-	0.04	0.-
418	1.0690	1.1526	0.0004	0.-	0.0002	0.-	0.02	0.-
472	1.0690	1.1524	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
517	1.0689	1.1518	0.0001	0.0002	0.-	0.0001	0.-	0.-
571	1.0692	1.1522	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
629	1.0684	1.1515	0.0005	0.0003	0.0002	0.0001	0.02	0.-
674	1.0684	1.1516	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
818	1.0682	1.1517	0.0002	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
866	1.0682	1.1500	0.-	0.0016	0.-	0.0002	0.-	0.01
1058	1.0666	1.1500	0.0026	0.-	0.0003	0.-	0.03	0.-
1442	1.0666	1.1500	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-

Comme dans le cas précédent, le résidu a pris à la fin de l'expérience, une coloration jaune. Il est entièrement soluble dans l'eau, mais ne l'est plus que partiellement dans l'éther. Le sel a donc subi de ce fait une décomposition.

IV. L'Acide sulfurique titre au début 51.42 0/0 de $SO^4 H^2$.

Durée en heures	Poids à chaque		Augmentation de poids à chaque instant				Augmentation de poids 0/0	
	instant		Observée		Rapportée à 24h		rapportée à 24 h.	
	I	II	I	II	I	II	I	II
	1.6132	1.7038						
144	1.6862	1.7810	0.0730	0.0772	0.0121	0.0128	0.75	0.75
168	1.6912	1.7788	0.0050	0.-	0.0050	0.-	0.81	0.-
216	1.6941	1.7909	0.0029	0.0029	0.0014	0.0050	0.08	0.29
315	1.6927	1.7909	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
363	1.6888	1.7874	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
418	1.6912	1.7896	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
472	1.6908	1.7887	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
517	1.6912	1.7889	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
564	1.6912	1.7876	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-
808	1.6922	1.7879	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-	0.-

Nous avons observé que dans ces conditions les cristaux se liquéfient en partie pendant les 216 premières heures, puis ensuite se prennent en une masse solide, à cet instant, les variations de poids deviennent très faibles. L'aspect du composé n'est plus homogène, certaines parties sont de coloration jaune, d'autres ont gardé la couleur primitive. La masse entière est soluble dans l'eau. Dans l'éther, elle n'est plus qu'en partie soluble. Elle abandonne dans ce solvant, des aiguilles jaunes, insolubles dans un grand excès, exactement comme dans les cas qui précèdent. Le sel a donc encore cette fois subi une décomposition.

Nous avions espéré que le bromure d'uranyle à deux molécules d'eau placé dans ces milieux de tension de vapeur différente aurait donné naissance à des degrés d'hydratation différents. Il n'en a rien été et nous ne sommes parvenu qu'à la formation du sel basique. Nous pouvons en conclure qu'à la température ordinaire, il n'existe pas d'autre hydrate du bromure d'uranyle que l'hydrate à deux molécules d'eau.

Décomposition de $UO^2 Br^2 2 H^2 O$ à 100° .

Poids initial : 2.9166

Poids à la fin de l'expérience : 2.5919

Durée en heures	Perte de poids à chaque instant				Perte de poids %	
	Observée		Rapportée à 24h		rapportée à 24 h.	
	I	II	I	II	I	II
24	0.0512	"	0.0512	"	1.75	"
48	0.0175	"	0.0087	"	0.29	"
77	0.0390	"	0.0322	"	1.10	"
96	0.0127	"	0.0160	"	0.55	"
121	0.0158	"	0.0154	"	0.53	"
149	0.0131	"	0.0112	"	0.38	"
168	0.0104	"	0.0131	"	0.45	"
192	0.0631	"	0.0631	"	2.16	"
216	0.0373	"	0.0373	"	1.27	"
245	0.0322	"	0.0266	"	0.91	"
270	0.0178	"	0.0170	"	0.58	"
293	0.0126	"	0.0132	"	0.52	"

Nous avons observé divers changements de coloration pendant cette expérience : le sel primitif est rouge orangé ; dès qu'il atteint la température de 100° , il prend une couleur rouge groseille foncé, par refroidissement dans l'air sec il reprend sa couleur primitive. Cette couleur rouge groseille a été observée pendant les 48 premières heures, après ce temps, cette coloration disparaît et le sel à 100° est jaune orangé pâle, il a perdu au bout de 77 heures 3.69 0/0 de son poids — la perte de poids calculée pour passer à l'hydrate à 1 H^2O est de 3.71. Par la suite, la perte de poids se fait lentement et d'une manière régulière, après 293 heures, elle atteint 11.13 0/0 et le sel présente une coloration d'un jaune franc. La perte de poids se faisant avec une extrême lenteur, nous n'avons pas atteint un poids constant.

La masse obtenue est entièrement soluble dans l'eau et en partie seulement dans l'éther ou elle abandonne des cristaux jaunes, insolubles dans un excès de ce solvant. Comme nous le verrons plus loin, il y a eu formation, à cette température, de sel basique.

En résumé, nous pouvons affirmer l'existence du bromure d'uranyle à deux molécules d'eau. D'autre part, cet hydrate ne peut perdre de l'eau sans décomposition. Nous avons montré également qu'il n'existait pas d'hydrates contenant un nombre de molécules d'eau plus élevé.

BROMURE BASIQUE D'URANYLE

Le bromure basique d'uranyle ne paraît pas avoir été signalé avant nous.

Préparation.

Nous avons préparé le bromure basique d'uranyle en faisant agir l'acide bromhydrique en solution étendue sur l'oxyde uranique monohydraté en excès. Nous avons chauffé au bain-marie pendant six heures, en agitant continuellement, 40 gr. d'oxyde uranique et 66 gr. d'une solution d'acide bromhydrique à 23 0/0. Nous avons obtenu une solution de couleur jaune et il restait de l'oxyde non attaqué. Cette solution ne rougit pas le tournesol, nous l'avons filtrée puis concentrée au bain-marie ; par refroidissement, elle n'a pas abandonné de cristaux. L'évaporation a été continuée dans le vide sur l'acide sulfurique, après quatre jours de petits cristaux se sont formés et nous avons laissé la cristallisation se terminer.

Les cristaux sont baignés d'eaux-mères de couleur rouge et de consistance huileuse. En même temps que le sel basique, une petite quantité de UO^2Br^2 a pris naissance. Ce dernier a été éliminé en lavant les cristaux à l'éther, le bromure basique d'uranyle étant insoluble dans ce solvant. Après avoir débarrassé les cristaux de l'éther par un courant d'air sec, nous les avons placés dans l'air sec jusqu'à poids constant et nous avons dosé l'uranium et le brome :

Les dosages ont été effectués suivant le procédé que nous avons utilisé pour le bromure normal.

Dosage de l'uranium.

	I	II	Calculé pour OH
Prise d'essai	0.0926	0.1623	$\text{UO}^2 < + 2\text{H}^2\text{O}$
U^3O^8 trouvé	0.0646	0.1120	Br
U^3O^8 0/0	69.76	69.11	69.66

Dosage du brome.

	I	II	
Prise d'essai	0.1361	0.1753	
Br trouvé	0.0262	0.0335	
Br 0/0	19.26	19.17	19.82

De ces dosages, nous pouvons conclure que nous avons préparé le bromure basique d'uranyle à deux molécules d'eau.

Ce sel se présente sous l'aspect de petits cristaux jaunes, déliquescents à l'air — moins cependant que le sel normal. — Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme.

Formation du bromure basique d'uranyle par dessiccation
de $\text{UO}^3\text{Br} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ dans le vide sur l'anhydride phosphori-
que.

Le résidu que nous avons obtenu précédemment en maintenant du bromure d'uranyle à $2\text{H}^2\text{O}$ pendant 400 heures dans le vide sur l'anhydride phosphorique, n'étant plus entièrement soluble dans l'éther comme le sel primitif, nous avons séparé la partie insoluble dans ce solvant. Elle est formée de petits cristaux jaunes que nous avons lavés à l'éther, jusqu'à ce que celui-ci ne renferme plus rien en solution. Puis ils ont été placés dans l'air sec jusqu'à poids constant et leur analyse nous a donné :

<i>Dosage de l'uranium.</i>		Calculé pour	
	I	II	OH
Prise d'essai	0.0926	0.0714	$\text{UO}^2 < + 2\text{H}^2\text{O}$
U^3O^8 trouvé	0.0646	0.0495	Br
U^3O^8 0/0	69.76	69.33	69.66

Dosage du brome.

	I	II	
Prise d'essai	0.0813	0.0697	
Br trouvé	0.0156	0.0134	
Br 0/0	19.25	19.38	19.82

Il y a donc dans ces conditions d'expérience, formation de bromure basique d'uranyle à $2 \text{H}^2\text{O}$.

Formation de bromure basique d'urangle en maintenant des
cristaux de $\text{UO}^2\text{Br}^22\text{H}^2\text{O}$ sur des acides sulfuriques de ten-
sion de vapeur différente.

I. L'acide sulfurique titre au début de l'expérience 94.12 0/0.

Le résidu que nous avons obtenu en maintenant le sel pendant 1.720 heures dans ces conditions, a été traité par l'éther et nous avons séparé de petits cristaux jaunes, insolubles dans ce solvant. Placés dans l'air sec jusqu'à poids constant, leur analyse nous a donné :

Dosage de l'uranium.

	I	II	Calculé pour OH $\text{UO}^2 < + 2\text{H}^2\text{O}$ Br
Prise d'essai	0.0872	0.0914	
U^3O^8 trouvé	0.0602	0.0633	
U^3O^8 0/0	69.11	69.27	69.66

Dosage du brome.

	I	II	
Prise d'essai	0.1007	0.0817	
Br trouvé	0.0193	0.0155	
Br 0/0	19.17	19.09	19.82

Une partie du sel primitif s'est donc transformé dans ces conditions en sel basique.

Nous avons effectué directement le dosage de l'uranium et du brome sur le résidu, sans séparation de la partie insoluble dans l'éther, et nous avons obtenu le résultat suivant :

Dosage de l'uranium.

	I	II
Prise d'essai	0.1918	0.4939
U^3O^8 trouvé	0.1239	0.3201
U^3O^8 0/0	64.58	64.82

Dosage du brome.

	I	II
Prise d'essai	0.1957	0.1729
Br. trouvé	0.0560	0.0503
Br 0/0	28.63	29.09

D'après le pourcentage de brome trouvé, nous pouvons calculer, approximativement, la quantité de sel transformé en

sel basique : le sel contenait au début de l'expérience 33.50 0/0 de brome, la moyenne de nos dosages nous donne à la fin de l'expérience 28.86 0/0 de brome, soit une perte de 4.64 0/0 correspondant à la formation de 24 0/0 de sel basique.

Nous avons titré l'acide sulfurique au moment où nous avons arrêté l'expérience ; sa teneur en SO^4H^2 est de 92.70 et sa tension de vapeur à la température du laboratoire se trouve plus petite que 0 m/m 01 de mercure.

II. L'acide sulfurique titre au début de l'expérience 79.38 0/0.

Le sel a été exposé dans ce milieu pendant 1186 heures, après ce temps, nous avons dosé l'uranium et le brome :

Dosage de l'uranium.

	I	II
Prise d'essai	0.1316	0.1275
U^3O^8 trouvé	0.0853	0.0852
U^3O^8 0/0	64.78	65.27

Dosage du brome.

	I	II
Prise d'essai	0.1419	0.1872
Br trouvé	0.0411	0.0555
Br 0/0	29.02	29.65

La perte en brome que le produit a subie est sensiblement la même que dans l'expérience précédente, ce qui nous fait dire qu'il s'est formé environ 24 0/0 de sel basique.

Le titre de l'acide sulfurique à la fin de l'expérience était de 79.18 0/0 de SO^4H^2 , correspondant à une tension de vapeur de 0 m/m 03 de mercure dans les conditions où nous étions placé.

III. L'acide sulfurique titre au début 70.68 0/0.

Le sel a été exposé dans ce milieu pendant 1442 heures, après ce temps, nous avons dosé l'uranium et le brome :

Dosage de l'uranium.

	I	II
Prise d'essai	0.1032	0.3475
U^3O^8 trouvé	0.0637	0.2121
U^3O^8 0/0	61.69	61.02

Dosage du brome.

	I	II
Prise d'essai	0.2437	0.2984
Br trouvé	0.0644	0.0804
Br 0/0	27.47	26.96

En effectuant le même calcul que précédemment, nous pouvons évaluer la quantité de sel basique formé à environ 36 0/0.

L'acide sulfurique contenait à la fin de l'expérience 69.30 0/0 de SO^4H^2 et sa tension de vapeur correspondait à 0 m/m 07 de mercure.

IV. L'acide sulfurique titre au début 51.12 0/0.

Après une exposition de 800 heures dans ce milieu, nous avons obtenu une masse non homogène dans laquelle nous avons dosé l'uranium et le brome :

Dosage de l'uranium.

	I	II
Prise d'essai	0.3362	0.4032
U^3O^8 trouvé	0.1980	0.2381
U^3O^8 0/0	58.85	59.05

Dosage du brome.

Prise d'essai	0.4099	0.4713
Br trouvé	0.1086	0.1248
Br 0/0	26.49	26.47

La perte en brome observée est en moyenne de 7.52 0/0. Nous pouvons dire en calculant comme précédemment, que 44 0/0 environ du sel primitif est passé à l'état de sel basique.

L'acide sulfurique titré à la fin de l'expérience contenait 51.64 0/0 de SO^4H^2 et correspondait, dans les conditions où nous étions placé, à une tension de vapeur à 0 m/m 35 de mercure.

Le tableau ci-dessous résume ces expériences :

Concentration o/o de l'acide		Tension de vapeur en mm.de Hg à la fin	Durée en heures	Variations de poids				Brome o/o			Quantité approximative de sel basique formé
Au début	A la fin			Perte o/o		Augment. o/o		Au début	A la fin		
				I	II	I	II		I	II	
94.18	92.70	< 0.01	1780	4.92	4.99			33.5	28.63	29.09	24 o/o
79.38	79.18	0.03	1816	5.11	5.02			-	29.02	29.65	24 -
70.68	69.30	0.07	1442	0.35	0.31			-	27.47	26.96	36 -
51.18	51.64	0.35	1000	-		5.13	4.88	-	26.49	26.47	44 -

Il nous montre que la formation du sel basique se fait d'autant plus rapidement que la tension de vapeur du milieu augmente.

Formation du chlorure basique d'uranyle en maintenant les cristaux de $\text{UO}^2\text{Br} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ à 100°.

Lorsque nous avons tenté la deshydratation du bromure d'uranyle à 100°, nous avons arrêté notre expérience au bout de 293 heures. Nous avons dosé dans le produit sortant de l'étuve l'uranium et le brome. Pour effectuer ces dosages, une partie de la masse a été dissoute dans un poids d'eau connu et les prises d'essai prélevées sur cette solution, ont été ensuite ramenées par le calcul au sel sec.

Dosage de l'uranium.

	I	II
Prise d'essai	0.1609	0.2137
U^3O^8 trouvé	0.1098	0.1455
U^3O^8 0/0	68.23	68.09

Dosage du brome.

	I	II
Prise d'essai	0.4069	0.2969
Br trouvé	0.1259	0.0935
Br 0/0	31.08	31.49

Le sel contenait au début 33.50 0/0 de brome, la moyenne des chiffres que nous avons trouvés correspond à une perte de 2.01 0/0 de brome. Le sel s'étant transformé en partie

en sel basique, comme nous l'établissons plus bas, le calcul nous amène à environ 12 0/0 de sel primitif décomposé.

La partie non utilisée pour les dosages précédents, traitée par l'éther nous a fourni une petite quantité de cristaux ; la quantité recueillie ne nous a permis que le dosage de l'uranium. Ces cristaux amenés à poids constant dans l'air sec, nous ont donné :

	I	Calculé pour OH UO ² < + 2H ² O Br
Prise d'essai	0.1726	
U ³ O ⁸ trouvé	0.1198	
U ³ O ⁸ 0/0	69.41	69.66

Action de l'eau sur le bromure d'uranyle.

Nous avons remarqué que les cristaux de UO²Br²2H²O subissent, dès qu'ils sont en contact avec l'eau, un changement de coloration : ils passent du rouge orangé au jaune franc. Ces mêmes cristaux abandonnés quelques instants à l'air absorbent de l'eau en donnant une solution visqueuse de couleur rouge renfermant de petits cristaux jaunes. Oechsner de Coninck a déjà signalé ce fait (15) et attribué à ces cristaux la composition UO³H²O ou UO³2H²O. Nous avons isolé ces cristaux par des lavages à l'éther, dans lequel ils sont insolubles. Après les avoir amenés à poids constant dans l'air sec, nous y avons dosé l'uranium et le brome :

Dosage de l'uranium.

	I	II	Calculé pour OH UO ² < + 2H ² O Br
Prise d'essai	0.1478	0.1816	
U ³ O ⁸ trouvé	0.1029	0.1275	
U ³ O ⁸ 0/0	69.62	70.20	69.66

Dosage du brome.

	I	II	
Prise d'essai	0.1501	0.1259	
Br trouvé	0.0288	0.0243	
Br 0/0	19.21	19.33	19.82

Ces résultats nous permettent d'attribuer à ces cristaux la composition UO² < $\frac{\text{OH}}{\text{Br}}$ 2H²O.

Action de la lumière sur le bromure d'urangle en solution.

Nous avons préparé une solution saturée de $\text{UO}^2\text{Br} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ et à l'aide de cette solution, en l'étendant de dix fois son volume d'eau, une solution étendue.

10 cc. de la solution saturée ont été mis dans deux tubes à essais, l'un a été placé à la lumière solaire, l'autre à l'obscurité.

10 cc. de la solution étendue ont été mis dans deux tubes à essais et également l'un a été placé à la lumière solaire, l'autre à l'obscurité.

Après trois mois, nous avons constaté que la solution saturée ne présentait dans les deux tubes aucun changement. De même pour la solution étendue placée à l'obscurité. Seul le tube contenant la solution étendue exposée à la lumière présentait en suspension quelques petites particules jaunes. Celles-ci étaient en trop petites quantités pour nous permettre de les recueillir.

Deshydratation du Bromure Basique d'Uranyle à $2 \text{H}^2\text{O}$.

I. Action de l'anhydride phosphorique dans le vide.

Deux échantillons de sel ont été placés dans le vide sur l'anhydride phosphorique. Nous avons fait des pesées à des intervalles réguliers et nous avons constaté que ce sel ne subit dans ces conditions aucune variation de poids. Nous donnons seulement ici le poids initial et le poids observé après 16 jours, la différence notée est de l'ordre de grandeur des erreurs possibles de pesées :

	I	II
Poids initial	1.0174	0.7801
Poids après 16 jours	1.0176	0.7803

II Deshydratation à 100° .

Deux échantillons ayant été préalablement maintenus pendant 48 heures dans le vide sur l'anhydride phosphorique (condition dans laquelle le sel à $2 \text{H}^2\text{O}$ est stable), ont été portés à l'étuve à 100° , nous avons observé les variations de poids suivantes :

	I	II
Poids initial	1.1428	0.6325
— après 24 h.	1.1018	0.6168
— après 48 h.	1.0937	0.6051
— après 72 h.	1.0937	0.6049

La perte de poids a été respectivement pour chaque échantillon de (1) 0.0491 et (2) 0.0276, soit 4.41 et 4.37 0/0. La perte de poids calculée pour passer à un hydrate à une molécule d'eau est de 4.46 0/0.

Le sel, après son passage à l'étuve à 100° ne présente pas un changement de coloration appréciable, il est entièrement soluble dans l'eau. Le dosage de l'uranium et du brome nous donne :

	I	II	Calculé pour OH UO ² < + H ² O Br
Prise d'essai	0.0816	0.1102	
U ³ O ⁸ trouvé	0.0594	0.0801	
U ³ O ⁸ 0/0	72.79	72.68	73.03

Dosage du brome.

	I	II	
Prise d'essai	0.1563	0.1856	
Br trouvé	0.0320	0.0380	
Br 0/0	20.27	20.48	20.27

La perte de poids d'une part et d'autre part les chiffres de nos dosages, nous font supposer que nous avons obtenu un hydrate à une molécule d'eau.

III. Deshydratation à 120°.

Deux échantillons de sel amenés rigoureusement à 2H²O ont été placés à l'étuve à 120°, nous avons observé les variations de poids notées dans le tableau suivant :

Durée en heures	Poids à chaque instant		Perte de poids rapportée à 24 h		Composition à chaque instant		Perte de poids o/o rapportée à 24h.	
	I	II	I	II	I	II	I	II
0	1.0556	0.4802			UO ₂ ^{OH} 2 H ² O Br	UO ₂ ^{OH} 2 H ² O Br		
24	0.9901	0.4448	0.0655	0.0355	- 0.61 H ² O	- 0.30 H ² O	6.20	7.62
48	0.9628	0.4382	0.0233	0.0054	- 0.04 H ² O	- 0.05 H ² O	2.60	1.14

Nous voyons que la perte de poids subie par le sel nous conduit au sel anhydre, résultat que les dosages suivants viennent confirmer :

Dosage de l'uranium.

	I	II	Calculé pour
Prise d'essai	0.1626	0.1182	le sel anhydre
U ³ O ⁸ trouvé	0.1385	0.1009	
U ³ O ⁸ 0/0	85.20	85.37	85.89

Dosage du brome.

	I	II	
Prise d'essai	0.0409	0.1050	
Br trouvé	0.0080	0.0221	
Br 0/0	19.56	21.13	21.76

Le bromure basique d'uranyle anhydre présente une coloration jaune vif à la température de 120°, devenant brune par refroidissement dans l'air sec. Il est entièrement soluble dans l'eau. Il absorbe de l'eau avec une extrême rapidité lorsqu'il est exposé à l'air à tel point que les plus minutieuses précautions doivent être prises pour ne point l'altérer. Nous avons dû effectuer les prises d'essai pour nos dosages en prélevant le sel alors qu'il était encore dans l'étuve. Sans cette précaution, nos résultats se trouvaient faussés.

En résumé, nous avons obtenu à l'état de pureté le bromure basique d'uranyle à deux molécules d'eau et le sel anhydre. Nous avons établi l'insolubilité de ce sel dans l'éther, propriété que nous avons utilisée pour sa préparation.

CONCLUSIONS

L'action des acides halogénés en solution aqueuse sur l'oxyde uranique monohydraté nous a permis d'obtenir le chlorure, le bromure d'uranyle et leurs sels basiques à l'état de pureté.

Les résultats que nous avons obtenus en deshydratant le chlorure d'uranyle suivant divers procédés, confirment l'existence des hydrates à 3 et 1 molécule d'eau et d'autre part que seuls ces hydrates existent à la température ordinaire. Nous avons observé qu'à 78° dans le vide, l'hydrate à une molécule d'eau est stable et que sa tension de vapeur à cette température est pratiquement nulle. Un essai de deshydratation à 100° des deux hydrates nous a montré qu'ils subissent une décomposition à cette température avec formation de sel basique.

Nous sommes parvenu à préparer directement le chlorure basique d'uranyle, jusqu'ici obtenu par hydrolyse à chaud de la solution de UO^2Cl^2 . Nous avons observé que par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde uranique en excès le sel basique prend seul naissance. La deshydratation du chlorure basique à 2 H^2O nous a conduit au sel anhydre.

Nous avons défini l'existence du bromure d'uranyle à deux molécules d'eau. Nos expériences nous permettent d'affirmer qu'il n'existe pas d'hydrate supérieur et que la décomposition de ce sel, dès que l'on cherche à le deshydrater, empêche la possibilité d'existence d'hydrates inférieurs.

Nous avons préparé le bromure basique d'uranyle et nous avons observé que sous l'action de l'acide halogéné, l'oxyde uranique monohydraté, en excès, donne lieu à la formation du sel basique et à une petite quantité de $\text{UO}^2 \text{Br}^2$. Le bromure basique d'uranyle cristallise avec deux molécules d'eau ; nous avons pu le deshydrater sous l'action de la chaleur et parvenir au sel anhydre.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
CHAPITRE I.	
Chlorure d'Uranyle :	
Préparation	8
Action de l'éther anhydre	11
Deshydratation	12
Chlorure basique d'Uranyle :	
Préparation	31
Deshydratation	34
CHAPITRE II.	
Bromure d'Uranyle :	
Préparation	40
Action de l'Oxygène	42
Essais de deshydratation	44
Bromure basique d'Uranyle :	
Préparation	52
Deshydratation	59

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,

LEBEAU.

Vu :
Le Doyen de la Faculté,

RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

